Année 1968

N° d'ordre: D.I. 212

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Yvon NEDONCHELLE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

SUR LA RHÉOLOGIE DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE CARBOHYDRATES MACROMOLÉCULAIRES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 4 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM. R. WEY — Président

C. WIPPLER, R.A. SCHUTZ — Examinateurs

Année 1968

N° d'ordre: D.I. 212

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Yvon NEDONCHELLE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

SUR LA RHÉOLOGIE DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE CARBOHYDRATES MACROMOLÉCULAIRES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 4 Juillet 1968 devant la Commission d'Examen

MM. R. WEY — Président

C. WIPPLER, R.A. SCHUTZ — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A. KIRRMANN, G.LEMME, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie Organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie Nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale

./.

J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physique animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la Physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO		Physique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des hauts polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOC	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

./.

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie Organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN	**Physique**
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie Biologique
F.GAUTHIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
D.FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.L. LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
Mr.LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V.AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

A MA FEMME

A MA FILLE

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Richard Adrien SCHUTZ

En hommage respectueux

TABLE DES MATIERES

Pages

1. INTRODUCTION 1

2. L'AMIDON ET L'EMPOIS D'AMIDON

2.1. Etat naturel et composition 3
2.2. Structure 6
2.3. L'empois d'amidon 9

3. LA GOMME GUAR 13

4. RHEOLOGIE (Bibliographie) 14

4.1. La viscosité et le comportement non-Newtonien 14
4.2. Les viscosimètres 18
4.3. Rhéologie de l'empois d'amidon 26

5. RHEOLOGIE DE L'EMPOIS D'AMIDON (ETUDE EXPERIMENTALE)..... 28

5.1. Application de la "loi en puissance" à l'écoulement des empois 28
5.2. Influence de la température 40
5.3. Influence de la concentration 47
5.4. Influence conjointe de la température et de la concentration 50
5.5. Homogénéité de la "loi en puissance" 53
5.6. Discussion et interprétation 60
5.7. Conclusion 63

6. RHEOLOGIE DES SOLUTIONS DE GUAR (ETUDE EXPERIMENTALE)..... 65

6.1. Introduction 65
6.2. Comportement rhéologique 65
6.3. Correction des mesures 66
6.4. Exploitation des résultats 69
6.5. Interprétation par la méthode de CROSS 73
6.6. Conclusion 86

7. CONCLUSIONS 89

8. MODES OPERATOIRES 91

8.1. Le viscosimètre 91
8.2. Mise en oeuvre de l'amidon 94
8.3. Mise en oeuvre de la gomme guar 99
8.4. Mesures de viscosité 100

BIBLIOGRAPHIE

Le présent travail a été effectué de 1965 à 1968 au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Textile de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur R.A.SCHUTZ.

Je suis heureux à cette occasion de lui dire ici ma reconnaissance pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mes recherches et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST) auprès du Premier Ministre et de la Société Commerciale des Fécules, auxquelles j'exprime ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier le Centre de Recherches Textiles de Mulhouse et le service de Chimie Macromoléculaire Textile de l'ESCM pour leur aide dans certaines parties expérimentales et pour les discussions stimulantes qu'ils nous ont donné l'occasion d'avoir.

Je remercie également très sincèrement le Professeur SCOTT BLAIR de l'Université de Reading pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour la correspondance dont il nous a honoré.

Que Messieurs les Professeur WEY, WIPPLER et SCHUTZ, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire en examinant ce travail.

1. INTRODUCTION

L'amidon et ses dérivés, les gommes naturelles, ainsi que la plupart des polysaccharides solubles dans l'eau, sont utilisés massivement dans l'industrie comme épaississants et comme adhésifs.

La mise en oeuvre de ces solutions visqueuses, généralement concentrées, pose de nombreux problèmes technologiques. Il faut en effet propulser ces produits dans des cuves et des conduites, puis le plus souvent les appliquer sur un support (couchage du papier, encollage textile).

Dans tous les cas, les phénomènes mis en cause sont des écoulements et les propriétés rhéologiques des liquides utilisés y jouent un rôle fondamental.

Malheureusement, la rhéologie de ces systèmes est mal connue et cette ignorance impose à l'industrie des tâtonnements longs et coûteux quand il est nécessaire de changer de produit ou de procédé.

Au cours de cette étude, nous avons recherché à caractériser le comportement rhéologique de deux types de produits couramment utilisés : les empois d'amidon et les solutions de gomme guar.

Pour ces travaux, le chercheur dispose de deux sortes de moyens d'investigation :

- d'une part, des méthodes mathématiques et théoriques, et
- d'autre part, des méthodes expérimentales.

./.

Si les premières sont à l'heure actuelle très évoluées, il n'en est pas de même des secondes, et ceci conduit au paradoxe suivant, qu'il est très souvent possible d'interpréter de plusieurs façons des résultats expérimentaux trop limités et par conséquent, impossible de vérifier dans le cas de ces produits la validité d'une théorie plutôt que d'une autre.

C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes donc essentiellement attachés, dans le cadre de cette étude, à essayer de décrire le comportement rhéologique de nos systèmes, en prenant soin de vérifier que ces descriptions permettent d'obtenir des résultats cohérents quand les conditions expérimentales varient.

Pour pouvoir bâtir une théorie plus générale et suffisamment étayée, il nous faudrait disposer d'un ensemble instrumental qui n'existe pas sur le marché à l'heure actuelle. La réalisation d'un tel matériel, bien qu'envisagée et étudiée au laboratoire, sort du cadre de la présente étude et pourra faire l'objet d'un autre travail.

2.L'AMIDON ET L'EMPOIS D'AMIDON

2.1. ETAT NATUREL ET COMPOSITION

L'*amidon* est certainement avec la cellulose, le carbohydrate le plus répandu dans le règne végétal et bien que tous deux soient des polymères du glucose, ils ont une structure et des propriétés bien différentes.

La macromolécule cellulosique (figure 1) est formée d'une chaîne linéaire de cycles β-D-glucopyrannosiques assemblés par des liaisons 1-4 (figure 1) et ce polymère est le matériau de base du squelette de la plante.L'amidon par contre, peut être considéré comme un mélange de deux polymères de l'α-D-glucopyrannose : l'*amylose*,linéaire où l'on ne trouve essentiellement que des liaisons interglucosidiques 1-4 et l'*amylopectine*, branchée où l'on trouve à la fois des liaisons 1-4 et 1-6 (figures 2 et 3).

De plus, alors que la cellulose ne joue qu'un rôle passif de soutien, l'amidon est un produit de réserve à partir duquel la plante peut obtenir par hydrolyse le glucose et le fructose, nécessaires à son métabolisme.

On trouve donc l'amidon en abondance dans les organes de réserve des plantes, et en particulier dans les graines et les tubercules où il se présente sous forme de petits grains sensiblement sphériques dont la forme et la dimension sont caractéristiques à chaque espèce.

En France, on appelle *fécule*, l'amidon extrait de tubercules.

./.

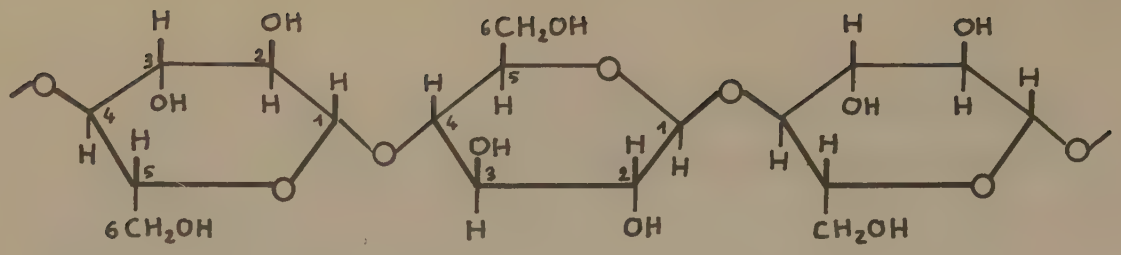


FIG. 1 : Cellulose

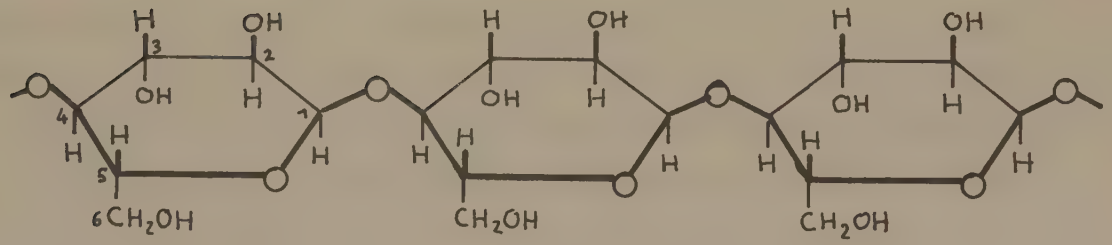


FIG. 2 : Amylose

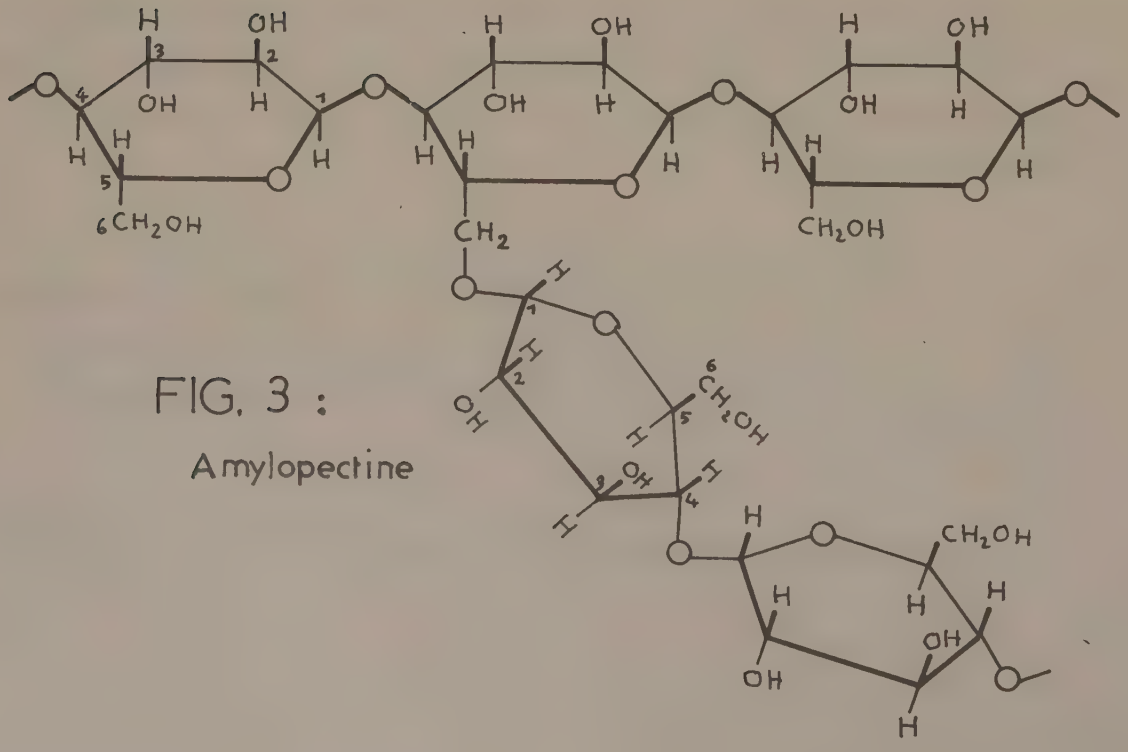
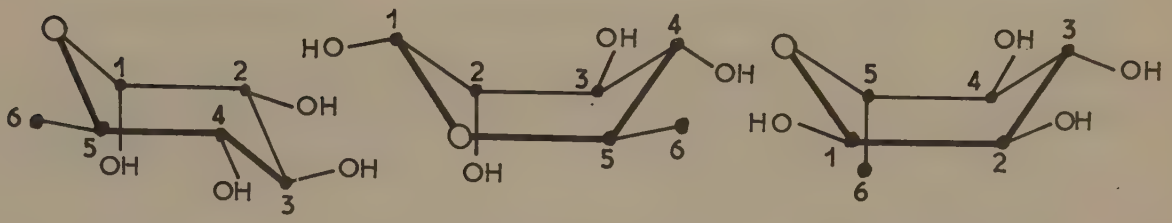


FIG. 3 :

Amylopectine

FIG 4 configurations du glucose dans l'amylose



C1 B1 3B

FIG 5

enchaînement de cycles B1

selon FREUDENBERG

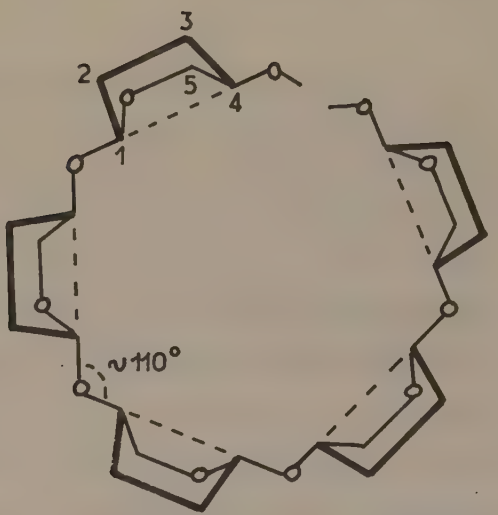


FIG 6

enchaînement de cycles 3B selon GREENWOOD

2.2. STRUCTURE

Il est possible par dissolution suivie de précipitation fractionnée de séparer l'amidon en ses deux constituants : l'amylose et l'amylopectine (50, 51, 52, 53, 54, 55).Mais la disposition et la répartition exactes de ces produits au sein du grain d'amidon n'ont jamais été mises en évidence avec certitude.

2.2.1. L'amylose

Les cycles glucopyrannosiques qui constituent le maillon élémentaire de ce polymère peuvent se présenter sous huit configurations stéréoisomériques différentes (1). Parmi ces huit possibilités,GREENWOOD et ROSSOTI (2) ont retenu les 3 configurations Cl, Bl, 3B comme devant être les plus probables (figure 4).Ils ont également proposé pour l'enchaînement de cycles Cl un modèle en hélice tel que les oxygènes des cycles glucosidiques et les -OH du carbone N°2 soient à la face intérieure de l'hélice.

La configuration Bl, par contre, permet d'envisager soit une hélice dont la face intérieure serait uniquement paraffinique (figure 5) selon le modèle de FREUDENBERG (3), soit une structure linéaire comme le pensent HOLLO et ses collaborateurs(4).

Enfin, la configuration 3B, qui serait la moins stable, permet également d'envisager une structure plane ou en hélice.GREENWOOD (2) estime que la structure plane, où les constituents analogues sont toujours du même côté, est la plus probable (figure 6).

En 1965 et 1966, HYLL, RUNDLE et WILLIAMS (5) puis QUIVORON et NEEL (6) affinent le modèle de GREENWOOD et démontrent par des procédés différents que l'enchaînement hélicoïdal de motifs Cl est stabilisé par des liaisons hydrogène.

./.

L'hélice ainsi obtenue (figure 7) comprend 6 glucopyrannoses par tour et sa face intérieure est tapissée par les groupes alcools primaires des carbones N°6 et les oxygènes acétaliques extracycliques Cette surface possède donc un caractère accepteur prononcé vis-à-vis des donneurs de protons et des acides de Lewis ; ce qui expliquerait la remarquable stabilité des complexes d'insertion que ces réactifs forment avec l'amylose.

En pratique, il est fort probable que ces diverses conformations coexistent (7) et (8) et déjà en 1954, REEVES (9) expliquait ainsi les variations du pouvoir rotatoire de l'amylose dans différentes solutions alcalines.

Enfin, l'amylose rétrogradée donne un cliché de diffraction aux rayons X, dit de type B, identique à celui de l'amidon de tubercules (fécule) tandis que l'amidon de céréales (amidons) fournit un cliché de type A et les amyloses complexées un cliché dit de type V.

Si le cliché du type V correspond à une structure hélicoïdale, LESTER, DAASCHE et FRENCH (10) ont montré que le cliché B correspond à un assemblage de chaînes linéaires.

D'autre part, BANKS et GREENWOOD (11) ont montré que l'amylose pouvait être légèrement branchée en 1-6 puisqu'elle n'est totalement dépolymérisée par voie enzymatique qu'en présence de *pullulanase*, enzyme hydrolysant spécifiquement les pontages 1-6 et particulièrement ceux entourés par des liaions 1-4 (figure 8).

En conclusion, l'amylose serait un polymère très peu branché formé d'un enchaînement d'α glucopyrannoses liés en 1-4 et pouvant adopter plusieurs configurations spatiales. Dans des conditions extrêmes, il semble possible de stabiliser l'une ou l'autre de ces structures : par exemple, en présence d'iode, la molécule est enroulée en hélice et les cycles glucopyrannosiques adoptent la structure C1 (figure 7) tandis que dans le cas de l'amidon rétrogradé, on aurait un assemblage de molécules linéaires ou les glucopyrannoses pourraient être sous la forme B1 ou 3B.

./.

FIG 7

enchaînement de cycles C1

selon NEEL

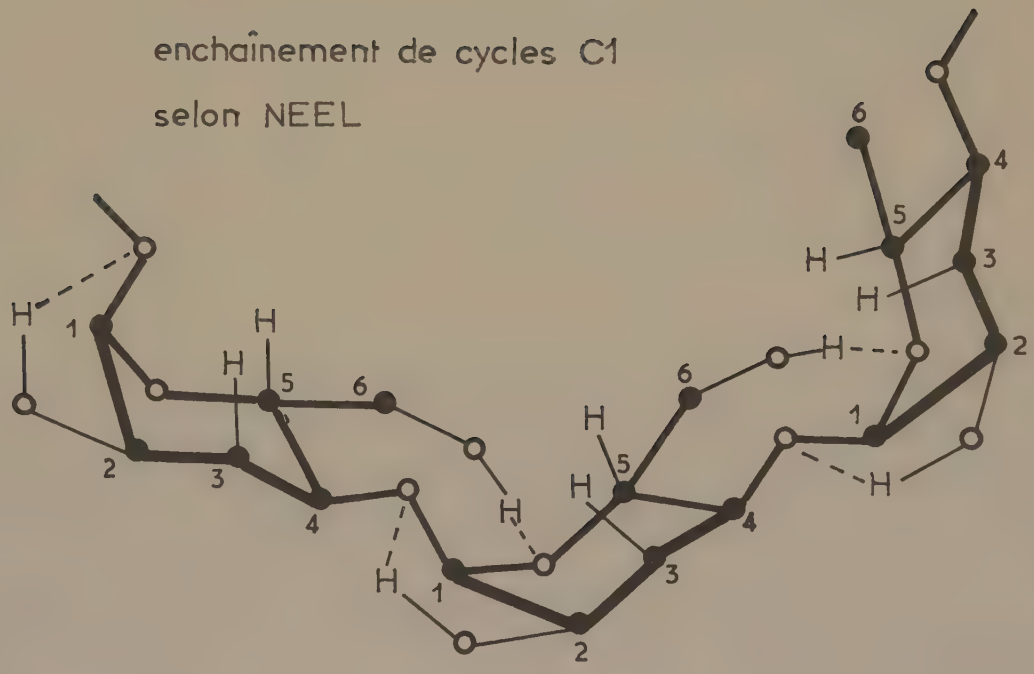
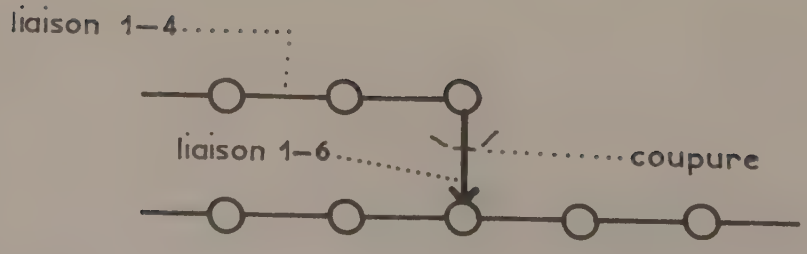


FIG 8

action de la pullulanase sur l'amylopectine



2.2.2. L'amylopectine

Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est un polymère branché dont les parties linéaires sont un enchaînement de cycles glucopyrannosiques reliés par des liaisons 1-4 et dont les branchements sont assurés par des liaisons 1-6 (figure 3).

WHELAN (12) a étudié l'action de la pullulanase sur l'amylopectine et a trouvé pour les parties linéaires un DP voisin de 23.

Le produit obtenu après hydrolyse complète de l'amylopectine par la pullulanase seule, est identique à l'amylose : il donne en particulier un complexe bleu avec l'iode alors que celui de l'amylopectine est rouge. La configuration des parties linéaires comprises entre chaque branchement doit donc être très proche de celle de l'amylose.

Enfin, WHELAN (12) propose pour l'amylopectine une structure secondaire telle que la molécule doit se présenter sous la forme d'une sphère dont l'écorce serait pratiquement cristalline, toutes les chaînes y étant orientées perpendiculairement à la surface (figure 9, page 12) du fait de l'entassement maximal.

2.3. L'EMPOIS D'AMIDON

2.3.1. Mise en solution

Insoluble à froid, l'amidon se disperse facilement dans l'eau chaude.

En effet, chauffés dans l'eau vers 60-70°C, les grains gonflent en absorbant une grande quantité de liquide, puis éclatent vers 80-85°C en libérant leur contenu d'amylose et d'amylopectine.Ces deux polymères se dispersent alors sous forme colloïdale tout en s'hydrolysant plus ou moins selon la température.

./.

Etant donné la complexité du phénomène et le grand nombre de paramètres qui peuvent modifier le résultat final, il est très difficile d'obtenir des empois d'amidon dont les propriétés soient rigoureusement définies.De ce fait, le seul moyen d'obtenir une préparation convenable et reproductible est de laisser cette mise en solution à la charge d'un appareil automatique à programme rigoureu - sement défini.

2.3.2. Constitution et propriétés des empois d'amidon

Les études sur ce sujet sont très fragmentaires.Cependant MEDEMBLIK (13) a pu mettre en évidence par microscopie électronique deux sortes de particules dans les empois lyophilisés : des membranes composées d'amylose et des globules d'amylopectine, ce dernier point étant à rapprocher des hypothèses de WHELAN (12) sur la structure secondaire probable de l'amylopectine (figure 9).

Enfin, l'une des propriétés caractéristiques des empois d'amidon est la rétrogradation.Si l'on abandonne un empois d'amidon à la température ambiante, il devient trouble puis il se forme un précipité ou un gel, suivant la concentration. Le précipité ou le gel ainsi obtenu montre un diagramme de diffraction aux rayons X du type B et ne se redissout qu'à des températures supérieures à 120-130°C, voire 160°C. La rétrogradation ne se produit qu'avec des empois d'amidon ou des solutions d'amylose.L'amylopectine donne dans ces conditions des solutions parfaitement stables (14).

Ce phénomène semble dû à une association des molécules linéaires d'amylose vraisemblablement par liaison "hydrogène" (15). Les liaisons lâches au début, se ressèrent au cours du vieillissement pour donner un produit en partie cristallin, dont le cliché de diffraction X (type B) correspond à une structure où l'amylose est disposée en chaînes linéaires parallèles (10).

./.

Enfin, la rétrogradation est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée et la température plus basse. Au-dessus de 70°C le phénomène ne se produit pratiquement pas (16).

Ces modifications irréversibles des propriétés de l'empois au cours de la rétrogradation perturbent fortement les mesures de viscosité et interdisent pratiquement de manipuler en-dessous de 55-60°C.

./.

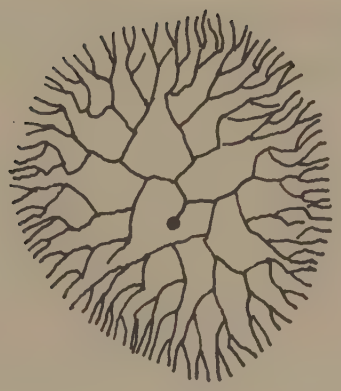


FIG 9

Amylopectine selon WHELAN (12)

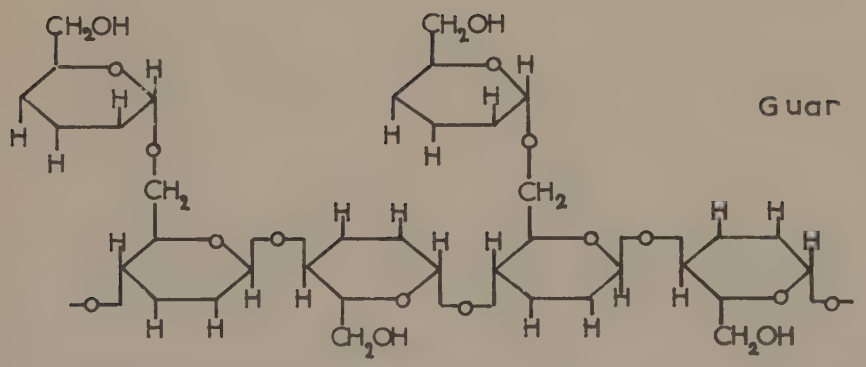


FIG 10

Guar selon WHISTLER (18)

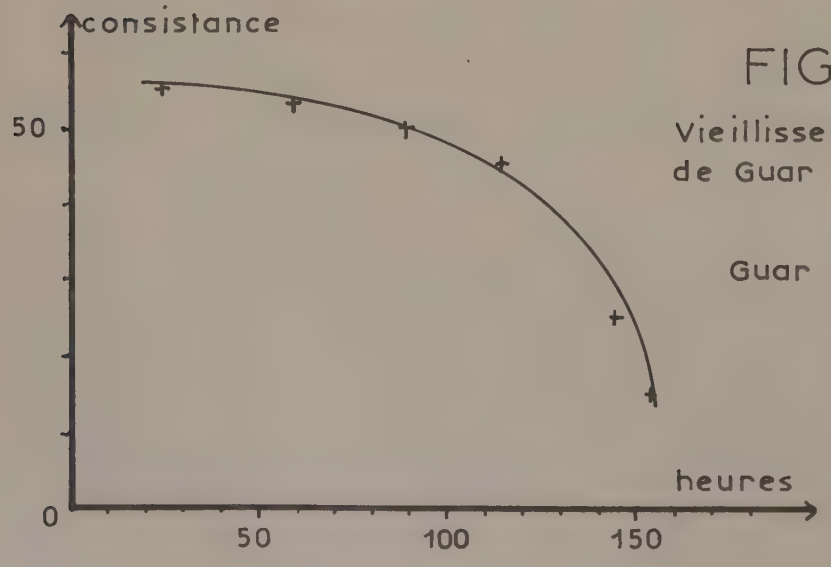


FIG 11

Vieillissement des solutions de Guar

Guar 1% à 25°C

3. LA GOMME GUAR

3.1. STRUCTURE ET COMPOSITION

Cette gomme est extraite d'un légume, le guar, cultivé aux Indes et depuis une quinzaine d'années dans le sud des Etats-Unis.

Cette gomme est essentiellement un polymère à base de mannose et de galactose dans le rapport 2:1.Les maillons mannopyrannosiques forment la chaîne principale (figure 10) sur laquelle sont fixés de courts greffons latéraux constitués par 1 cycle galactopyrannosique (DS = 0,5).

Le degré de polymérisation de cette gomme est très élevé et le poids moléculaire peut atteindre 220 000 (17).

3.2. PROPRIETES DES SOLUTIONS

La gomme guar est soluble à froid dans l'eau en donnant des solutions extrêmement visqueuses.

Contrairement aux empois, les solutions de guar ne rétrogradent pas. Ceci semble dû à la présence des branchements courts et très nombreux qui empêchent les molécules de s'associer de façon durable (18).

Cependant, ces solutions évoluent au cours du temps et la consistance de celles-ci diminue d'une façon très importante au cours du stockage (figure 11).

Par opposition à "viscosité" qui est un paramètre dépendant uniquement du liquide étudié, nous appelons "consistance" une mesure de coefficient viscosité qui dépend étroitement du viscosimètre utilisé et ne présente de ce fait qu'un intérêt qualitatif.

./.

4. RHEOLOGIE

L'empois d'amidon tel qu'il a été décrit au chapitre précédent est un liquide dont la viscosité varie en même temps que la vitesse à laquelle il s'écoule. Il s'agit donc d'un liquide non-newtonien.

Pour être abordée avec profit, l'étude de ce type de produits exige une connaissance aussi complète que possible de la rhéologie des liquides. Comme il n'est pas possible de reprendre ici tout ce que contiennent les ouvrages spécialisés (19,20,21,22,23 et 24), nous nous bornerons dans une première partie de ce chapitre à rappeler la définition de la viscosité et à énumérer les relations les plus classiques qui décrivent le comportement des fluides non-newtoniens.

Dans une deuxième partie, nous comparerons les avantages et les inconvénients des divers viscosimètres utilisables.

Enfin, dans une troisième partie, nous exposerons les résultats antérieurs, spécifiques à la rhéologie des empois d'amidon.

4.1. LA VISCOSITE ET LES RELATIONS DECRIVANT LES COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES NON-NEWTONIENS

Il existe deux définitions de la viscosité.

La plus utilisée est certainement celle que l'on doit à Newton. Si l'on considère dans la masse d'un fluide deux plans fictifs P_1 et P_2, parallèles et séparés par une distance dz (figure 12), il faut appliquer au plan P_2 une contrainte tangentielle τ pour le faire se mouvoir à une vitesse dV par rapport au plan P_1.

./.

FIG 12 définition de la viscosité

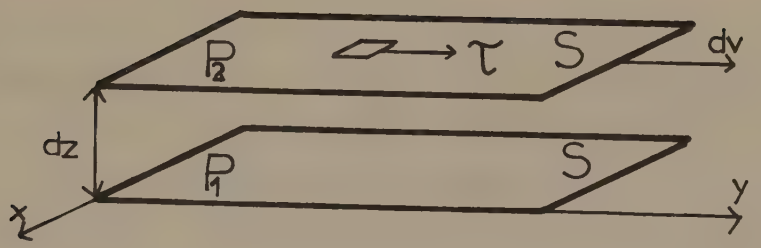
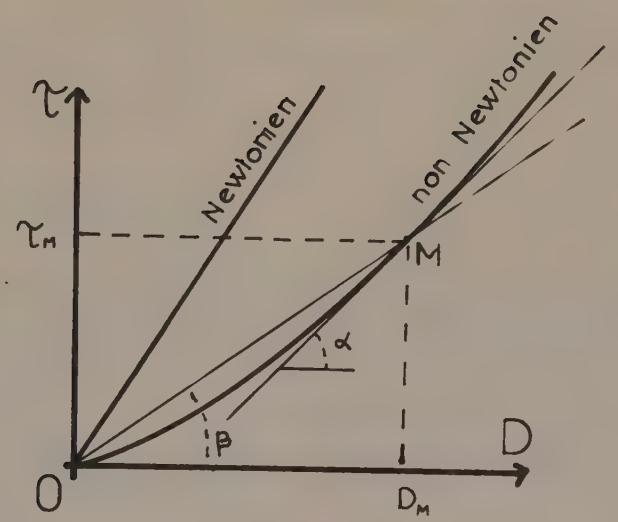


FIG 13



tgα = viscosité différentielle

tgβ = viscosité apparente

La viscosité ou viscosité apparente, ou encore coefficient de viscosité s'écrit alors :

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dz}$$

ou, si $D = \frac{dv}{dz}$ est le gradient de vitesse, ou vitesse de cisaillement*

$$\boxed{\eta = \frac{\tau}{D}} \qquad (R\ 1)$$

On trouve cependant dans la littérature une autre définition de la viscosité (19,20) qui permet d'introduire ce que l'on appelle alors la viscosité différentielle,

soit

$$\boxed{\eta_{diff} = \frac{d\tau}{dD}} \qquad (R\ 2)$$

Si ces deux définitions sont équivalentes pour les liquides newtoniens dont la viscosité ne varie pas avec la vitesse de cisaillement, il n'en est pas de même pour les liquides non-newtoniens.

En effet, si l'on représente graphiquement les variations de la contrainte τ en fonction de la vitesse de cisaillement D, dans le cas d'un liquide non-newtonien, on obtient une courbe (figure 13).

./.

---

* Ces deux termes, gradient de vitesse et vitesse de cisaillement sont identiques dans le cas d'un écoulement plan.Nous verrons qu'il n'en est pas de même pour les autres cas notamment au cours du chapitre consacré au viscosimètre à cylindres coaxiaux.

Si l'on considère alors ce liquide lorsqu'il s'écoule dans les conditions définies par la position du point M (D_M, τ_M), sa viscosité différentielle est la pente de la courbe représentative au point M tandis que sa viscosité apparente est la pente du segment OM.

Comme nous n'avons trouvé ni éclaircissement satisfaisant sur le sens à donner à ces deux définitions, ni justification valable du choix de l'une plutôt que de l'autre, nous avons préféré, quand c'était possible, décrire le comportement rhéologique d'un liquide non-newtonien par une relation entre la contrainte τ et la vitesse de cisaillement D.

Soit $D = f(\tau)$ (R 3) ou $\tau = F(D)$

Il est ensuite toujours possible à partir d'une telle relation de revenir à l'une ou l'autre des deux définitions de la viscosité.

La littérature est très riche en relations de ce genre, destinées à décrire l'écoulement des liquides non-newtoniens. Nous nous bornerons donc à énumérer les plus connues.

4.1.1. La relation de BINGHAM $\tau = \tau_o + \eta_{pl} D$

Cette équation décrit le comportement du modèle de liquide plastique de BINGHAM (56,57) et s'applique particulièrement bien aux suspensions d'argile dans l'eau.

4.1.2. La relation en "puissance" $\tau = KD^a$

Cette équation (33,58,59) est le plus souvent utilisée pour des interpolations (23). Cependant, certains auteurs et en particulier SCOTT-BLAIR (25) lui ont donné des bases théoriques.

./.

4.1.3. Relation en sinus hyperbolique

EYRING et ses collaborateurs (37) ont établi plusieurs relations du type $D = A \sinh B \tau$ en partant de l'hypothèse que la contrainte aide les macromolécules dissoutes à franchir la barrière d'énergie qui sépare deux positions d'équilibre consécutives.Ces relations semblent vérifiées dans certains cas mais leur maniement est particulièrement difficile.

4.1.4. Relation de Cross

Enfin, pour terminer, nous citerons une relation établie par BINGHAM et reprise par CROSS (26).

$$\eta = \eta_o + \frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + \alpha D^{2/3}}$$

4.1.5. Conclusion

Ces relations, qu'elles soient d'origine théorique ou expérimentale, ne s'appliquent pas en général à tous les types d'écoulement non newtoniens.

Il ne semble donc pas raisonable de les utiliser pour chercher les causes du comportement rhéologique d'un liquide.Par contre, elles peuvent être précieuses pour décrire l'influence de paramètres tels que la concentration, la température, ou la taille des molécules sur le comportement des solutions.

4.2. LES VISCOSIMETRES

4.2.1. Le viscosimètre capillaire

Il n'est pas possible d'établir ou même de discuter ici toutes les équations qui régissent l'écoulement des liquides visqueux dans les capillaires.Ceci est très complètement exposé dans de nombreux ouvrages et en particulier dans "Viscosity and flow measurements" (19).

./.

Nous indiquerons seulement les raisons qui nous ont conduit à abandonner ce type d'appareil pour l'étude des empois d'amidon.

Le comportement visqueux des empois d'amidon dépend non seulement de la vitesse de cisaillement, mais aussi de la durée pendant laquelle cette déformation leur est imposée (voir chapitre 5.1.).En d'autres termes, l'empois d'amidon, soumis dans le viscosimètre à une pression déterminée, n'atteint son état d'équilibre qu'après un parcours d'une certaine longueur dans le capillaire.

De plus, l'empois d'amidon semble avoir un comportement viscoélastique (27).Il est certes possible de corriger les erreurs de mesure dues à la composante élastique (28) mais il est nécessaire d'avoir déterminé au préalable par une autre méthode, les paramètres caractéristiques de ce comportement.

En conclusion, les phases transitoires qui se produisent à l'entrée et à la sortie du capillaire introduisent dans l'écoulement de l'empois des perturbations qu'il est difficile de chiffrer à l'heure actuelle.L'usage du viscosimètre capillaire pour l'étude de tels produits s'avère donc incertain et particulièrement laborieux (60).

4.2.2. Le viscosimètre à cylindres coaxiaux

Contrairement au viscosimètre capillaire où des phénomènes transitoires apparaissent à l'entrée et à la sortie du tube, le viscosimètre à cylindres coaxiaux permet de maintenir le liquide étudié en état d'équilibre aussi longtemps qu'il est nécessaire.Il est possible de cette façon d'étudier quantitativement les phénomènes qui dépendent du temps et d'éliminer l'influence de la composante élastique dans le cas des liquides dont le comportement est viscoélastique.

De plus, le viscosimètre à cylindres coaxiaux permet d'étudier facilement des liquides dont on ne connaît pas à priori le comportement rhéologique.

./.

FIG 14

viscosimètre à cylindres coaxiaux

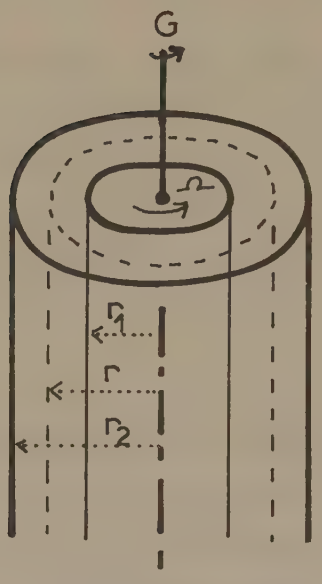
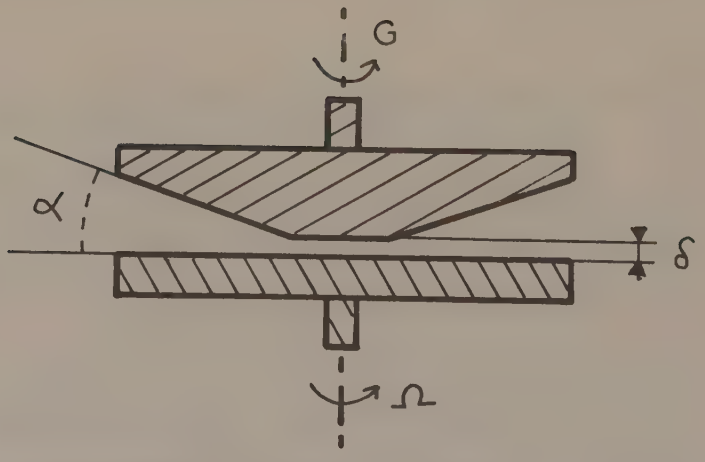


FIG 15

viscosimètre à cône et plan



Considérons en effet, le viscosimètre représenté figure 14. L'espace annulaire compris entre les deux cylindres r_1 et r_2 étant rempli du liquide à étudier, on mesure le couple G qu'il faut appliquer au cylindre r_1 pour le maintenir en rotation à une vitesse Ω . Comme le couple G se transmet intégralement à tout le liquide, la contrainte tangentielle supportée par la couche cylindrique de rayon r est égale à :

$$\tau = \frac{G}{2\pi r^2 h} \qquad \text{(R 4)}$$

d'autre part, la vitesse de cisaillement devient ici :

$$D = - r \frac{d\omega}{dr} \qquad \text{(R 5)}$$

Dans la définition plane de la viscosité, nous avons vu que le gradient de vitesse et la vitesse de cisaillement étaient égaux à $\frac{dv}{dz}$ Par transposition dans le système cylindrique ce gradient de vitesse devient $\frac{dv}{dr} = \frac{rd\omega}{dr} + \omega$ .Dans le deuxième membre de cette expression, le terme ω représente la variation de vitesse tangentielle en fonction du rayon pour un cylindre solide tourant autour de son axe. Seul le terme $\frac{rd\omega}{dr}$ qui implique une déformation nous intéresse dans l'étude de la viscosité : c'est la vitesse de cisaillement D. Dans le cas du viscosimètre considéré on a $D = - r \frac{d\omega}{dr}$ car la vitesse tangentielle décroît quand le rayon augmente.

Par différentiation et en considérant que l'on est dans un état d'équilibre (G constant), on déduit de R 4 :

$$\frac{d\tau}{2\tau} = - \frac{dr}{r} \qquad \text{(R 6)}$$

./.

et en combinant R 5 et R 6, il vient :

$$D = 2\tau \frac{d\omega}{d\tau} \qquad (R\ 7)$$

Si l'on étudie dans cet appareil un fluide dont le comportement rhéologique est décrit par une fonction inconnue $D = f(\tau)$

l'équation devient $f(\tau) = 2\tau\frac{d\omega}{d\tau}$

On peut intégrer entre les bornes définies par le viscosimètre

pour $r = r_1$ on a $\omega = \Omega$ (mesuré) et $\tau = \tau_1 = \frac{G\ (\text{mesuré})}{2\pi\ r_1^2\ h}$

pour $r = r_2$ on a $\omega = 0$ et $\tau = \tau_2 = \frac{G\ (\text{mesuré})}{2\pi\ r_2^2\ h}$

et on obtient :

$$\Omega = \frac{1}{2}\int_{\tau_2}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau}\, d\tau \qquad (R\ 8)$$

Il existe de nombreux procédés pour exploiter ce résultat. Nous n'en retiendrons ici que les plus élégants.

- La méthode dite du "godet-infini" (19)

Il suffit que le cylindre extérieur r_2 soit suffisamment grand par rapport au cylindre tourant r_1 pour que l'on puisse considérer la contrainte sur r_2 comme nulle.

./.

L'expression R 8 devient :

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{0}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau} \, d\tau$$

et en différenciant, on obtient :

$$f(\tau_1) = \frac{2 \, d\,\Omega}{d \, Ln \, \tau_1} = D$$

τ_1 et Ω étant les valeurs mesurées, il suffit de tracer la courbe Ω en fonction de ln τ_1. Pour chaque valeur de τ on obtient la vitesse de cisaillement correspondante en multipliant par 2 la pente de la courbe en ce point.

Le procédé est remarquablement simple, malheureusement il ne peut être appliqué aux fluides ayant un comportement plastique ou thixotrope car dans les zones de faibles contraintes des phénomènes incontrôlables, tels que l'apparition de zones immobiles non localisables, viennent perturber les mesures.

- La méthode de KREIGER et ELROD (29)

Cette méthode est très intéressante, car contrairement à de nombreuses autres, il n'est pas nécessaire d'utiliser plusieurs viscosimètres d'entrefer différents, ce qui diminue la durée des manipulations.

Il suffit de dériver l'expression (R 8) qui devient :

$$\frac{d\,\Omega}{d\tau_1} = \frac{1}{2\,\tau_1} \left[f(\tau_1) - f(\tau_2) \right]$$

puis de développer suivant EULER-LAURIN, il vient alors :

./.

$$f(\tau_1) = \frac{\Omega}{\text{Ln } r_2/r_1} \left[1 + (\text{Ln } r_2/r_1 \quad \frac{d \text{ Ln } \Omega}{d \text{ Ln } \tau_1}) \quad + \right.$$

$$\left. + \quad (\frac{(\text{Ln } r_2/r_1)^2}{3\ \Omega} \quad . \quad \frac{d^2\ \Omega}{d\ (\text{Ln } \tau_1)^2}) - \ldots\ + \ldots\ \right]$$

A première vue, le calcul paraît compliqué, mais pour l'étude d'un liquide dont le comportement s'écarte sensiblement des critères connus c'est certainement la méthode la plus rapide et la plus sûre si l'on dispose d'un ordinateur.

Enfin, il existe une troisième méthode qui consiste à intégrer la relation (5) quand on connaît la forme de l'équation $D = f(\tau)$ décrivant le comportement rhéologique.

Nous en donnerons un exemple plus loin, dans le cas des empois d'amidon dont le comportement obéit en première approximation à une relation du type $\tau = KD^a$.

Le viscosimètre à cylindres coaxiaux permet donc théoriquement d'étudier n'importe quel liquide.Il a d'autre part un avantage pratique très important : la possibilité d'utiliser des entrefers larges ce qui est indispensable pour l'étude des suspensions ou des milieux hétérogènes.

Par contre, les performances de ces appareils sont très limités aux vitesses de cisaillement élevées par l'échauffement du liquide étudié (30) et par l'apparition de turbulences.

Cependant, étant donné son prix en fonction de ses performances, ce type d'appareil nous a semblé adapté au problème à résoudre.

./.

4.2.3. Le viscosimètre à cône et plan (figure 15 - page 20)

Dans ce type de viscosimètre (figure 15), le liquide à étudier est maintenu entre un disque plat animé d'un mouvement de rotation et un cône fixe sur lequel on mesure le couple résultant.

Quand l'angle α que forme l'entrefer est petit, la vitesse de cisaillement est indépendante du rayon et égale à $\frac{\Omega}{\alpha}$.

Théoriquement, c'est l'appareil le plus simple à utiliser car il permet d'obtenir directement les valeurs réelles de la contrainte et de la vitesse de cisaillement.

De plus, seuls les viscosimètres de ce type permettent de mesurer avec efficacité la contrainte normale qui apparaît dans l'écoulement des liquides viscoélastiques.

Cependant, ils sont d'un emploi très délicat. Il faut en particulier aligner les axes du cône et du plan avec une grande précision, et la distance δ entre la partie tronquée du cône et le plan est très petite, de l'ordre de quelques dizaines de microns au plus.Elle doit donc être maintenue constante à quelquesmicrons près et les perturbations dues aux variations de température sont très importantes.

Les appareils de ce type, sont en général très évolués (FERRANTI, KEPES, Rhéogoniomètre de WEISSENBERG) mais les mesures sont très longues et ceci en rend l'utilisation incertaine dès que les produits étudiés ont une tendance marquée au vieillissement comme c'est le cas des empois d'amidon.

./.

4.3. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA RHEOLOGIE DES EMPOIS D'AMIDON

Les premiers travaux sérieux sur ce sujet ont été effectués par l'Ecole Anglaise.

En 1913 HATSCHEK (31,32) qui utilisait un viscosimètre à cylindres coaxiaux du type COUETTE, avait montré que la viscosité des empois d'amidon variait en fonction de la vitesse de cisaillement et de l'histoire de l'empois. Puis en 1928 FARROW et ses collaborateurs (33) ont repris cette étude en utilisant un viscosimètre capillaire à pression variable et ont proposé pour décrire l'écoulement de l'empois une relation empirique que l'on peut aussi écrire sous la forme $\tau = KD^a$.

K et a étant des paramètres.

En 1962, R.A. SCHUTZ (34) reprend cette relation pour étudier qualitativement l'influence de la concentration et du degré d'hydrolyse sur le comportement des empois d'amidon. Il trouve que le paramètre "a" ne varie qu'avec le degré d'hydrolyse alors que "K" varie avec la concentration et le degré d'hydrolyse.

Suivant la ligne des études entreprises dans ce domaine, nous avions montré (35) qu'en fait le paramètre K dépend de la température et de la concentration suivant des relations exponentielles du type :

$$K = K_t \exp (Eo/RT) \qquad (R\ 9)$$

et $$K = K_c \exp (B \cdot C) \qquad (R\ 10)$$

Peu de temps après LANCASTER et CONWAY (27) utilisaient une relation sensiblement différente

$$\tau = KD^a + c$$

pour décrire le comportement rhéologique des empois d'amidon dans l'eau ou la soude diluée,

./.

avec :

K : indice de proportionnalité

α : indice de pseudoplasticité

c : seuil de plasticité.

Ces auteurs trouvent, pour décrire l'influence de la concentration et de la température des expressions identiques aux relations R 9 et R 10, ce qui confirme nos propres travaux.

Ces deux auteurs indiquent également une relation entre l'indice de proportionnalité K et le seuil de plasticité. Ils reconnaissent cependant que ce seuil n'en est sans doute pas un véritable au sens de BINGHAM et estiment qu'il doit être dû à une composante élastique.

Cette réserve est à rapprocher des conclusions de FLUCKIGER (36) qui après avoir étudié le seuil de plasticité des gels d'amidon insiste sur le caractère fugitif de ce paramètre qui évolue continuellement au cours de la vie de l'empois.

5. RHEOLOGIE DES EMPOIS D'AMIDON

5.1. APPLICATION DE LA LOI $\tau = KD^a$ A L'ECOULEMENT DES EMPOIS D'AMIDON

5.1.1. Introduction

La plupart des auteurs (27, 33,34) qui ont étudié les empois d'amidon s'accordent à reconnaître la validité de l'équation $\tau = KD^a$ pour décrire le comportement rhéologique de ceux-ci.

Cependant, ces études n'ont été que partielles et qualitatives.

Nous avons donc repris ces travaux dans le but de savoir jusqu'où pouvait mener l'utilisation de la loi $\tau = KD^a$ appliquée aux empois d'amidon.

5.1.2. Représentation graphique de l'écoulement

Les viscosimètres fournissent des valeurs de la contrainte τ supportée par le liquide en fonction de la vitesse de cisaillement imposée D.

L'exploitation de ces mesures se fait généralement par représentation graphique de τ en fonction de D.

Dans le cas de la relation en puissance

$$\tau = KD^a \qquad \text{ou} \qquad \log \tau = \log K + a \log D$$

./.

... Il y a tout intérêt à porter graphiquement log τ en fonction de log D (figure 16). Dans ces conditions, la fonction est représentée par une droite dont la pente est l'exposant "a" et dont l'ordonnée à l'origine est égale à log K.

Dans le même système de représentation, le rhéogramme d'un liquide newtonien est une droite de pente égale à 1 et dont l'ordonnée à l'origine est égale au logarithme de la viscosité.

Toutes les mesures de "viscosité" de cette étude sont représentées graphiquement selon cette méthode, qui a de plus l'avantage de répartir les points expérimentaux d'une façon homogène le long des courbes représentatives.

5.1.3. Validité de la relation $\tau = KD^a$ pour caractériser le comportement visqueux des empois d'amidon.

L'écoulement d'un empois d'amidon n'est décrit par la relation "en puissance" que si cet empois a atteint un état d'équilibre qui dépend de la vitesse de cisaillement qui lui est imposée.

En effet, si l'on introduit dans le viscosimètre un empois fraîchement préparé (voir : "modes opératoires") puis que l'on procède à une série de mesures en augmentant la vitesse de cisaillement, on obtient une courbe qui n'est pas une droite en représentation log-log (figure 17 - courbe 1). Si l'on fait alors diminuer la vitesse de cisaillement on obtient une droite (figure 17- droite n°2) qui passe nettement en dessous de la courbe précédente. Si l'on augmente de nouveau la vitesse de cisaillement la droite représentative N°3 se situe très légèrement en dessous de la droite N°2. L'empois se trouve alors dans un état d'équilibre définitif et les variations de vitesse de cisaillement qu'on peut encore lui imposer ne modifient pratiquement plus son comportement.

./.

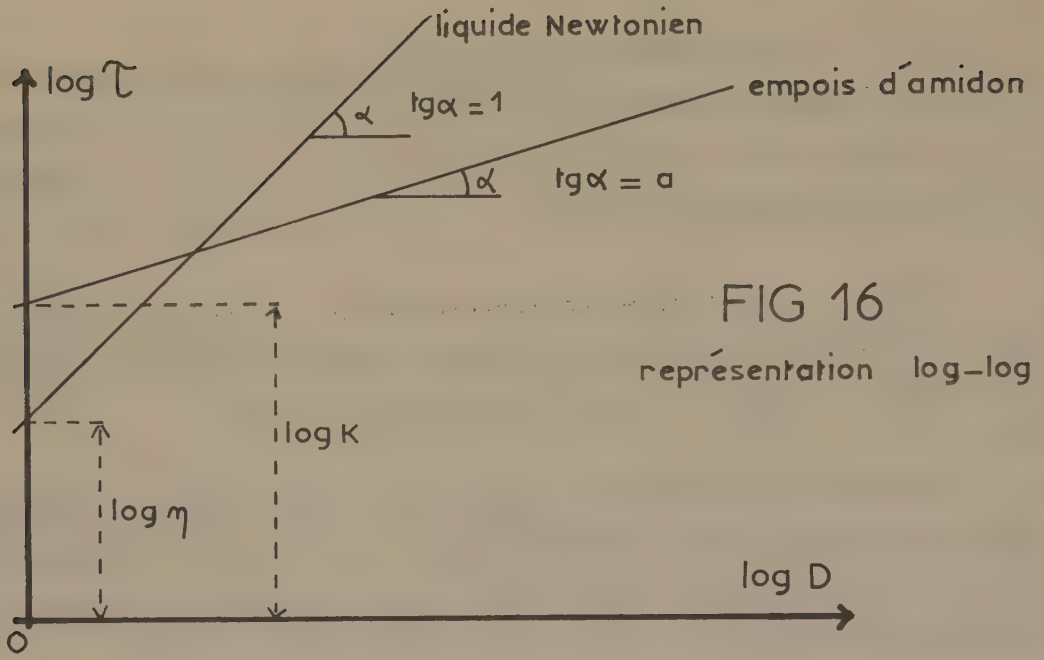
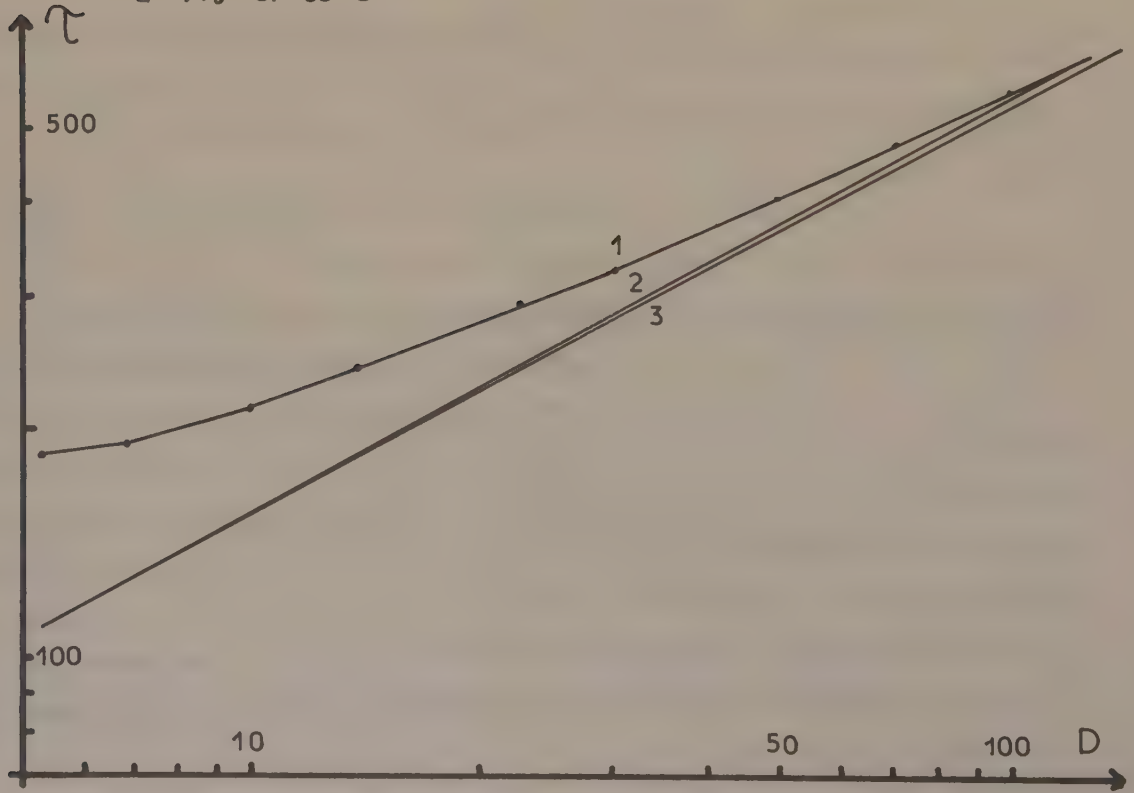


FIG 16

représentation log—log

FIG 17

rhéogramme d'un empois d'amidon de maïs à 7% et 85°C



Dans ces conditions, l'écoulement des empois d'amidon est remarquablement décrit par la relation $\tau = KD^a$.

En effet, si l'on considère par exemple les résultats obtenus figure 19,p.41, dans le cas de l'étude de l'influence de la température on trouve en supposant qu'il existe une relation linéaire entre log τ et log D, un coefficient de corrélation empirique égale à 0,988.

Le calcul de ce coefficient a été effectué selon la méthode des moindres carrés d'après une technique dérivée de Y.U. LINNIK (61) et à l'aide de la calculatrice à programmes magnétiques du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse.

Comme le résultat obtenu est extrêmement voisin de 1, on peut admettre que pour le domaine de gradients de vitesse considéré, que la relation $\tau = KD^a$, est parfaitement applicable.

Cependant, avant d'arriver à ce comportement "stabilisé", le comportement transitoire observé implique une modification plus ou moins rapide jusqu'à la structure définitive. Cette modification est apparemment irréversible et son étude s'avère extrêmement difficile.En effet, les résultats dépendent essentiellement du mode de préparation de l'empois donc de son histoire, comme l'avait déjà relevé FLUCKIGER (36) De ce fait, ils sont très peu reproductibles ; l'on peut se demander si le seul fait de verser l'empois dans la tête de mesure du rhéomètre ne modifie pas sensiblement cette structure fugitive et n'introduit pas une cause d'erreur.De plus, il n'est pas possible de maintenir l'empois au repos dans le viscosimètre à température de l'essai pendant une durée assez longue pour effacer son histoire.En effet, dans ces conditions,l'amidon rétrograde.

./.

Enfin, il ne semble guère possible d'étudier sérieusement de tels phénomènes si l'on ne dispose pas d'un viscosimètre dont la réponse soit très rapide.

L'étude du comportement rhéologique transitoire des empois d'amidon s'avérant trop aléatoire, nous nous sommes limités aux empois en état d'équilibre.

A propos des difficultés de mesures, il faut également signaler l'évolution de l'amidon au cours du stockage.

Le phénomène est mal connu mais a été observé depuis longtemps par les utilisateurs qui ont remarqué que cette évolution s'accélère au printemps ! Il est très probable que cette évolution est due à la présence d'enzymes en quantités très faibles.

Ceci explique pourquoi il n'y a pas toujours concordance entre les résultats obtenus aux différentes étapes de cette étude.Ce phénomène donne d'ailleurs beaucoup de travail au chercheur qui veut compléter après quelques mois une série de mesures : il lui faut alors recommencer toute la série.

5.1.4. Corrections viscosimétriques

Les viscosimètres ne sont pas des appareils de mesure absolue et les indications de vitesse de cisaillement qu'ils fournissent ne sont pas indépendantes de la nature du liquide étudié.

Leur usage demande donc un certain nombre de précautions et nous avons indiqué au chapitre 4.2.2., les différentes méthodes de travail utilisables dans le cas des viscosimètres à cylindres coaxiaux.

./.

Cependant, puisque l'écoulement des empois d'amidon semble être décrit par la relation $\tau = KD^a$ (§ 5.1.3.), il est plus simple de calculer directement la relation qui existe entre la vitesse de cisaillement imposée au liquide et la vitesse de rotation du viscosimètre.

Dans le cas général d'un liquide dont le comportement rhéologique est représenté par une fonction du type $D = f(\tau)$, la relation entre la contrainte et la vitesse de rotation du viscosimètre peut s'écrire :

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_2}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau} \, d\tau \qquad \text{relation R 8, § 4.2.2.}$$

avec

Ω = vitesse de rotation

τ_1 = contrainte au niveau du cylindre intérieur

τ_2 = contrainte au niveau du cylindre extérieur

Avec un liquide tel que l'empois d'amidon dont l'écoulement est décrit par la "loi en puissance" $\tau = KD^a$, on a :

$$D = f(\tau) = (\tau/K)^{1/a} \qquad (R\ 9)$$

Si l'on remplace dans la relation R8, D par sa valeur, il vient :

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_2}^{\tau_1} \frac{\tau^{1/a}}{\tau K^{1/a}} \, d\tau$$

soit

$$\Omega = \frac{a}{2\,K^{1/a}} \left[\tau^{1/a} \right]_{\tau_2}^{\tau_1}$$

Or, nous savons que dans le viscosimètre à cylindres coaxiaux la contrainte en un point quelconque de l'entrefer est déterminée par la relation :

./.

$$\tau = \frac{G}{2 \pi h r^2} \qquad \text{(R 4, § 4.2.2.)}$$

avec G : couple de torsion supporté par le cylindre intérieur

h : hauteur du cylindre intérieur

r : rayon (voir figure 14).

d'où l'on peut tirer : $\tau_2 = \tau_1 \, (r_1/r_2)^2$

La relation R 10 peut alors s'écrire :

$$\Omega = \frac{a}{2} \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{2/a} \right] \left(\frac{\tau_1}{K} \right)^{1/a} \qquad \text{(R 11)}$$

ou encore :

$$\frac{2 \Omega}{a \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{2/a} \right]} = \left(\frac{\tau_1}{K}\right)^{1/a}$$

Puisque l'écoulement est décrit par l'équation $D = \left(\frac{\tau}{K}\right)^{1/a}$

La vitesse de cisaillement et la contrainte supportée par le liquide au contact du cylindre intérieur du viscosimètre sont alors :

$$\tau = \frac{G}{2 \pi h \, r_1^2} \qquad \text{(R 12)}$$

$$D = \frac{2 \Omega}{a \left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{2/a} \right]} \qquad \text{(R 13)}$$

./.

Il est donc possible, connaissant l'exposant "a" de l'équation d'écoulement et les dimensions du viscosimètre, de calculer la contrainte et la vitesse de cisaillement supportées par le liquide à partir des mesures de couples et de vitesses de rotation, fournies par l'appareil.

Mais la relation (R 13) peut paraître d'un usage difficile si la valeur de l'exposant "a" n'est pas connue à priori.

En fait, il n'en est rien. Cette relation peut en effet s'écrire :

$$D = B\,\Omega \qquad \text{ou} \qquad \log D = \log B + \log \Omega$$

avec

$$B = \frac{2}{a\left[1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{2/a}\right]}$$

Pour un viscosimètre et un liquide donnés, B est une constante puisque "a" est un paramètre caractéristique du liquide.

La droite théorique représentant les variations de log τ et log D d'après la relation log τ = log K + a log D, est toujours parallèle à la droite expérimentale représentant les variations de log τ en fonction de log Ω, puisque l'on a :

$$\log D = \log B + \log \Omega$$

Il est donc possible, en mesurant la pente de cette droite expérimentale , d'accéder au paramètre "a" qu'il ne reste plus qu'à introduire dans l'équation (R 13) pour obtenir les valeurs correspondantes de la vitesse de cisaillement D.

Cependant, le constructeur de notre viscosimètre (Rhéomat 15) fournit avec son appareil des tables et des abaques dont l'usage permet de gagner un temps considérable dans l'établissement des rhéogrammes.

./.

Mais au lieu d'obtenir dans une première étape des graphiques en log Ω, log τ, on obtient dans ce cas des graphiques en log D_N, log

avec $$D_N = \frac{2\ \Omega}{1 - (\frac{r_1}{r_2})^2}$$

où D_N est la vitesse de cisaillement obtenue dans le cas d'un liquide de comportement newtonien.

Le raisonnement est exactement le même que précédemement, mais le paramètre B est remplacé par :

$$A = \frac{1 - (r_1/r_2)^2}{a\left[\ 1 - (r_1/r_2)^{2/a}\right]} \qquad \text{(R 14)}$$

avec $D = A\ D_N$, où A est le facteur de correction.

Il semblait alors intéressant de vérifier si les résultats contradictoires obtenus avec des empois d'amidon identiques dans des laboratoires différents et avec divers viscosimètres n'étaient pas dus à l'absence des corrections nécessaires dans l'étude de la viscosité de liquides non newtoniens.

Dans ce but, nous avons fait une série de mesures avec des empois d'amidon identiques et dans les mêmes conditions, mais avec des viscosimètres de dimensions différentes.

	Rayon intérieur	Rayon extérieur
Viscosimètre N°1	15 mm	24,20 mm
Viscosimètre N°2	6,80 mm	10 mm
Viscosimètre N°3	15 mm	19 mm

./.

Les résultats obtenus sont représentés figure 18 où les droites en trait plein N°1, N°2 et N°3 sont les rhéogrammes log τ = f (log D_N) obtenus avec les trois viscosimètres sans corrections, comme si l'empois était newtonien.

L'écart entre ces mesures est extrêmement important, puisque par exemple pour une contrainte τ = 100 dynes/cm2, on trouve une vitesse de cisaillement apparente $D_N = 31\ s^{-1}$ (viscosimètre N°1) $D_N = 35{,}5\ s^{-1}$ (N°2) et $D_N = 40\ s^{-1}$ (N°3), ce qui dans le cas extrême représente un écart de 30 % bien que les 3 viscosimètres ne soient pas tellement différentes dans leurs dimensions. On remarque également (figure 18) que les trois droites obtenues sont parallèles (a = 0,44) ce qui confirme la théorie.

Il est alors possible de calculer le facteur de correction A d'après la relation R 14 .

Viscosimètre N°1 A = 1,55
Viscosimètre N°2 A = 1,47
Viscosimètre N°3 A = 1,23

Après application de la correction $D = D_N \times A$, on trouve toujours pour une contrainte à 100 dynes/cm2, les valeurs suivantes de la vitesse de cisaillement réelle D,

Viscosimètre N°1 $D = 48\ s^{-1}$
Viscosimètre N°2 $D = 52\ s^{-1}$
Viscosimètre N°3 $D = 49\ s^{-1}$

L'accord entre les résultats devient extrêmement bon puisque dans le cas des viscosimètres 1 et 3, l'écart est passé de 20 à 2 % environ.

Les résultats sont un peu moins bons dans le cas du viscosimètre N°2 ; ils peuvent être expliqués par l'influence des effets de bout, car dans le cas de ce viscosimètre dont le cylindre intérieur est plus petit, l'erreur due à l'action des contraintes sur les extrémités du cylindre

./.

est plus importante que pour les viscosimètres 1 et 3. Malheureusement, ces viscosimètres ne permettent pas d'éliminer ces effets de bout, sinon les résultats de la correction auraient pu être excellents.

Mais, même dans ce cas, les résultats obtenus sont très encourageants et les droites corrigées (droites pointillées, figure 18) sont pratiquement confondues.

Deux conclusions peuvent être tirées de cette étude :

- D'une part, les écarts de mesures considérables obtenus auparavant à partir de viscosimètres de types différents, s'expliquent aisément par le fait que ces mesures ont été effectuées sans tenir compte du comportement non-newtonien de l'empois d'amidon et sans faire les corrections indispensables.

- D'autre part, les bons résultats obtenus expérimentalement par l'application d'une correction calculée en supposant pour l'empois un écoulement décrit par la relation $\tau = KD^a$, sont une vérification indirecte de la validité de cette relation. Ils permettent également d'éliminer l'hypothèse suivant laquelle le comportement de l'empois pourraît être dû à la superposition de plusieurs phénomènes, tels que la plasticité et les effets de parois par exemple.

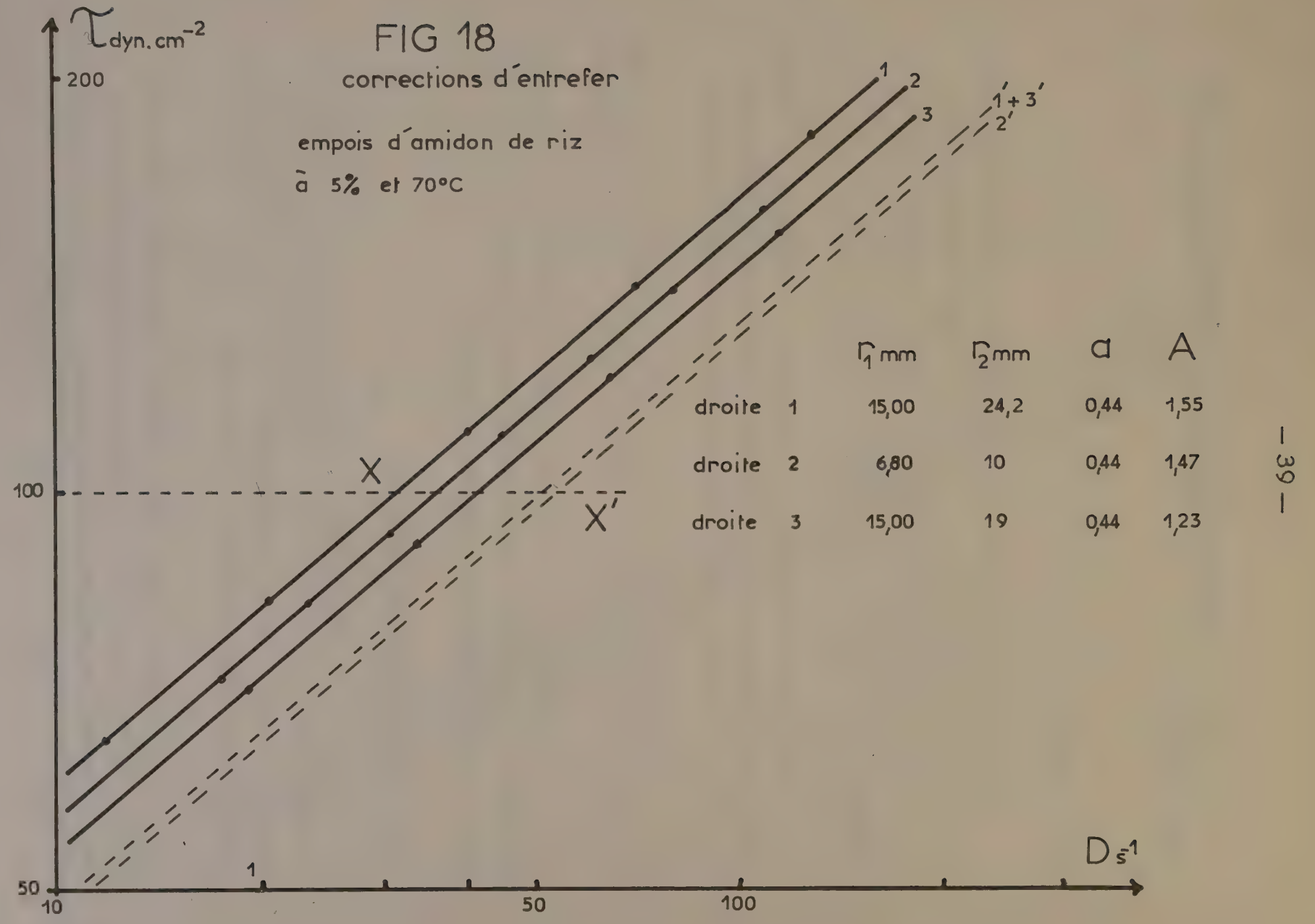


FIG 18

corrections d'entrefer

empois d'amidon de riz

à 5% et 70°C

		r_1 mm	r_2 mm	a	A
droite	1	15,00	24,2	0,44	1,55
droite	2	6,80	10	0,44	1,47
droite	3	15,00	19	0,44	1,23

5.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES EMPOIS D'AMIDON

5.2.1. Mesures

Cette étude a été effectuée sur un empois de fécule de pomme de terre d'une concentration de 3 % et pour des températures comprises entre 50 et 75°C. La gamme de températures explorée est certes réduite, mais il n'est pas possible de l'élargir sans risquer de voir l'empois rétrograder ou l'amidon s'hydrolyser au cours des mesures.

Pour chaque température, le comportement rhéologique de l'empois a été étudié dans une zone de vitesses de cisaillement comprise entre 3 et 110 s^{-1}, limites que le viscosimètre ne permet pas de dépasser.

Les rhéogrammes ainsi obtenus dans le système habituel de représentation en log-log forment une série de droites parallèles (figure 19).

Les paramètres de l'équation $\tau = KD^a$, aux différentes températures, ont été calculés par extrapolation d'après la méthode des moindres carrés ; les résultats sont rassemblés figure 20.

5.2.2. Interprétation des résultats

Ainsi qu'il est possible de le constater figure 20, l'exposant "a" de la relation $\tau = KD^a$, reste remarquablement constant quand la température varie, et il n'est pas possible de discerner une évolution même faible de ce paramètre avec la température.

Le paramètre K, par contre, diminue d'une manière importante lorsque la température croît. Le phénomène peut être décrit avec une bonne approximation par une relation du type :

./.

FIG 19

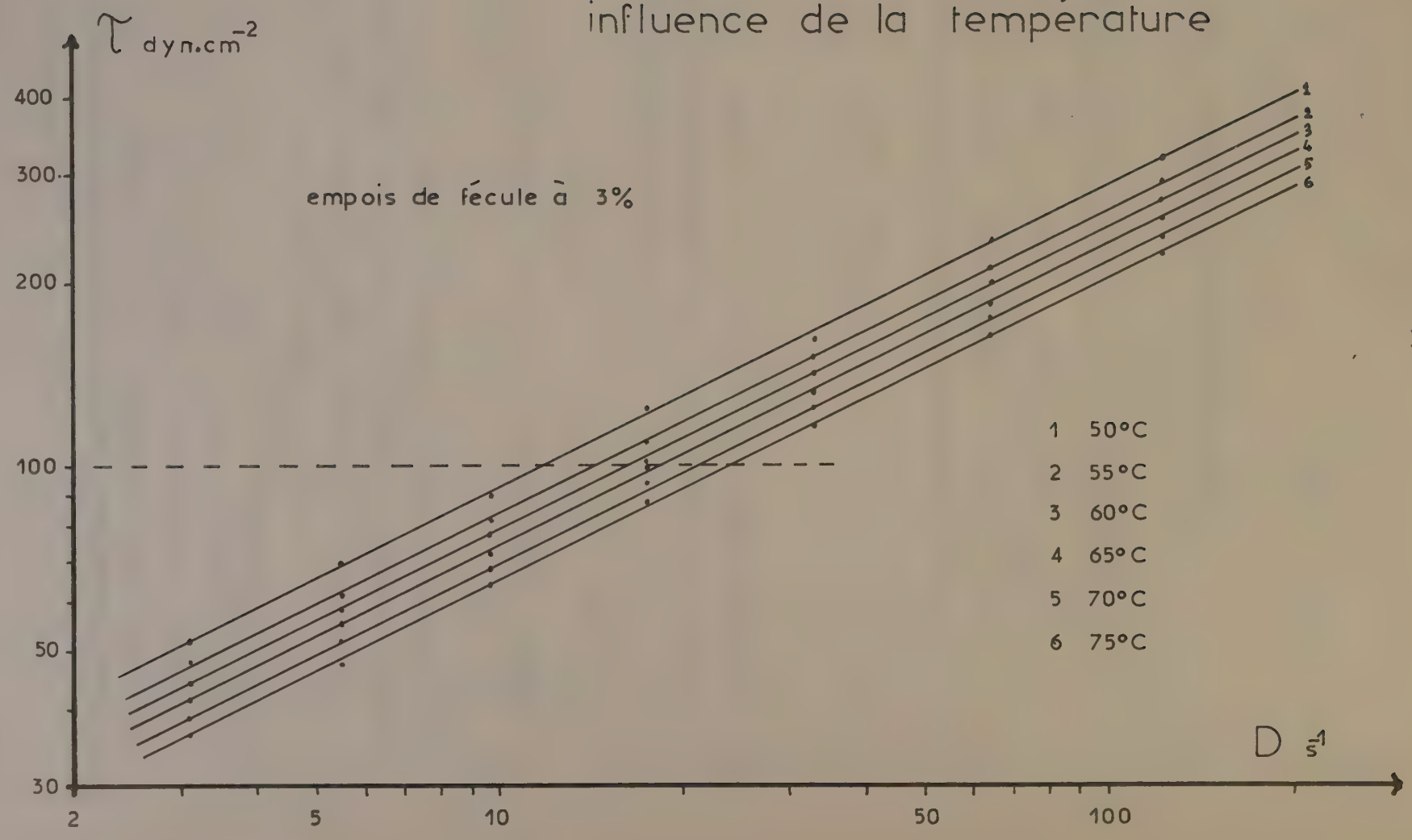

influence de la température
τ dyn.cm⁻²
400
300
200
100
50
30
empois de fécule à 3%
1 50°C
2 55°C
3 60°C
4 65°C
5 70°C
6 75°C
D s⁻¹
2
5
10
50
100

FIG 20

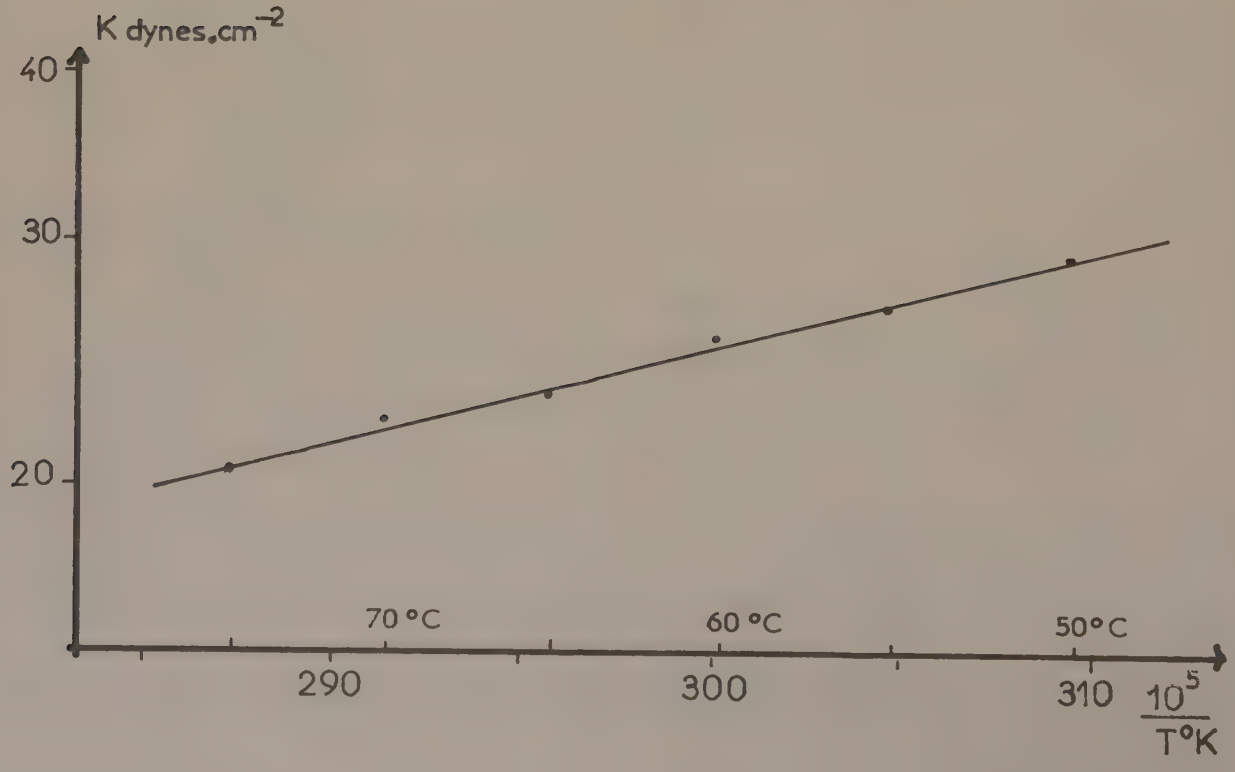
influence de la température sur a et K

	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C	75°C
a	0,504	0,507	0,504	0,505	0,503	0,506
K	29,1	26,8	25,5	23,3	22,25	20,6

K en dynes.cm^{-2}

FIG 21

influence de la température sur le paramètre K



$$\log K = \log K_o + A/T \qquad \text{(figure 21)}$$

ou encore $K = K_o \exp A/T$ (R 15)

La température étant exprimée en °K

Ce résultat peut être rapproché de l'expression trouvée par EYRING (37) pour expliciter l'influence de la température sur la viscosité des liquides :

$$\eta = \frac{hN}{V} (\exp - \frac{\Delta S}{R})(\exp \frac{\Delta H}{RT}) \qquad \text{(R 16)}$$

avec

h : constante de Plank

N : nombre d'Avogadro

V : volume molaire

En supposant que l'entropie d'activation ΔS, et le volume molaire varient très peu avec la température, EYRING a pu simplifier cette relation, qui devient alors :

$$\eta = cst \times \exp \frac{Ev}{RT} \qquad \text{(R 17)}$$

expression qui est identique à la relation empirique déjà proposée par ANDRADE (46).

Dans cette relation, Ev serait l'énergie d'activation d'écoulement, qui d'après EYRING pourrait en première approximation être l'énergie nécessaire pour faire passer une particule d'une position d'équilibre à un trou préexistant dans le liquide.

Dans le cas d'un liquide dont le comportement en fonction de la température obéit à la relation 17 établi par EYRING, le calcul du terme $\frac{Ev}{R}$ qui est égal à $\frac{\partial(\ln \eta)}{\partial\, 1/T}$ est remarquablement simple, puisqu'il suffit de mesurer la pente de la droite obtenue en portant $\log\eta$ en fonction de 1/T. Il est alors facile d'en tirer l'énergie d'activation d'écoulement Ev.

./.

Les choses se compliquent cependant pour les liquides non-newtoniens où l'on peut introduire deux énergies d'activation d'écoulement. L'une à contrainte constante, l'autre à vitesse de cisaillement constante.

Dans le cas des empois d'amidon, dont l'écoulement est décrit par la relation $\tau = KD^a$, la viscosité peut s'exprimer en fonction de la vitesse de cisaillement:

$$\eta = KD^{a-1} \qquad \text{(R 18)}$$

et en fonction de la contrainte :

$$\eta = K^{1/a} \tau^{(a-1)/a}$$

Et puisque le paramètre "a" est indépendant de la température il est possible de déduire de ces relations les énergies d'activation apparentes.

1°) A vitesse de cisaillement constante

$$\left[\frac{\partial(\ln \eta)}{\partial\, 1/T}\right]_{D=cst} = \frac{\partial(\ln K)}{\partial\, 1/T} = \frac{E_D}{T} \qquad \text{(R 20)}$$

2°) A contrainte de cisaillement constante

$$\left[\frac{\partial(\ln \eta)}{\partial 1/T}\right]_{\tau=cst} = \frac{1}{a}\,\frac{\partial(\ln K)}{\partial\, 1/T} = \frac{E_\tau}{R} \qquad \text{(R 21)}$$

./.

Les énergies d'activation ainsi calculées sont indépendantes de la vitesse de cisaillement et de la contrainte, ce qui pouvait d'ailleurs se déduire directement des relations R 18 et R 19 puisque le paramètre "a" est indépendant de la température.

De plus, les deux énergies ne sont pas indépendantes. En effet, de R 20 et R 21, il est possible de déduire entre E_τ et E_D, la relation :

$$\frac{E_D}{E_\tau} = a \qquad \text{(R 22)}$$

Ceci peut être vérifié dans le cas de l'empois d'amidon étudié.

On trouve en effet :

énergie d'activation d'écoulement apparente à D_{cst} : E_D = 3100 cal/mole

énergie d'activation d'écoulement apparente à τ_{cst} : E_τ = 6080 cal/mole

d'où l'on déduit $$\frac{E_D}{E_\tau} = 0{,}510$$

ce qui est très proche des valeurs de a mesurées (figure 20).

Enfin, en rapprochant les relations R 20 et R 15, il est possible d'exprimer l'influence de la température sur le paramètre K par la relation

$$K = K_o \exp \frac{E_D}{RT}$$

Au cours de cet exposé, nous avons utilisé les paramètres E_D et E_τ, sous le nom "d'*énergies d'activation d'écoulement apparentes*".

./.

L'addition de ce dernier terme nous paraît indispensable car l'équation $\tau = KD^a$, n'est pas homogène et les résultats précédents ne peuvent être utilisés que si l'exposant "a" est constant. Quand ceci n'est plus le cas, par exemple si la concentration varie, l'énergie d'activation d'écoulement apparente ainsi définie ne semble plus avoir une très grande signification.

En conclusion, dans le cas d'un empois d'amidon dont le comportement rhéologique est décrit par la relation $\tau = KD^a$, on peut observer si la température est le seul paramètre variable,

que l'exposant "a" est invariable,
que K varie suivant la relation $K = K_o \exp \frac{E_D}{RT}$

E_D étant l'énergie d'activation d'écoulement apparente à vitesse de cisaillement constante.

Dans le cas d'empois de fécule à 3 %, cette énergie est de l'ordre de 3 à 4 Kcal par mole.

./.

5.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES EMPOIS

Le comportement rhéologique des empois dépend très fortement de la concentration en amidon. Comme dans la pratique ceux-ci sont utilisés dans une gamme allant de 1 à 10 %, nous nous sommes limités à cette zone où leur comportement est d'ailleurs le plus caractéristique.

Les essais ont donc été effectués à 70°C avec des concentrations en fécule de 1,5 - 3 - 7 et 9 %.

Les rhéogrammes ont été tracés à chaque fois et des droites ainsi obtenues en représentation doublement logarithmique, on a déduit les paramètres K et "a" de l'équation $\tau = KD^a$ de la même façon qu'au cours de l'étude sur l'influence de la température (§ 5.2).

Les résultats ainsi obtenus sont résumés sur la figure 22.

5.3.1. Variation de pente

Contrairement à ce qui se passe lors des variations de températures l'exposant "a" n'est pas constant mais diminue lentement lorsque la concentration augmente.

En pratique cette variation est faible et on peut considérer "a" comme une constante pour des concentrations comprises entre 3 et 9 %. Mais il faut ne pas espérer en tirer des conclusions intéressantes, car il ne s'agit que d'une approximation grossière et de plus il paraît peu vraisemblable que le comportement de l'empois puisse rester non newtonien à de très faibles concentrations. Il est cependant remarquable que des solutions d'amidon dans la soude 0,5 N et à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} (1 mg/ml) ne sont toujours pas newtoniennes et obéissent encore à la relation $\tau = KD^a$, mais avec un exposant "a" voisin de 0,95.

./.

FIG 22 Variations de K avec la concentration

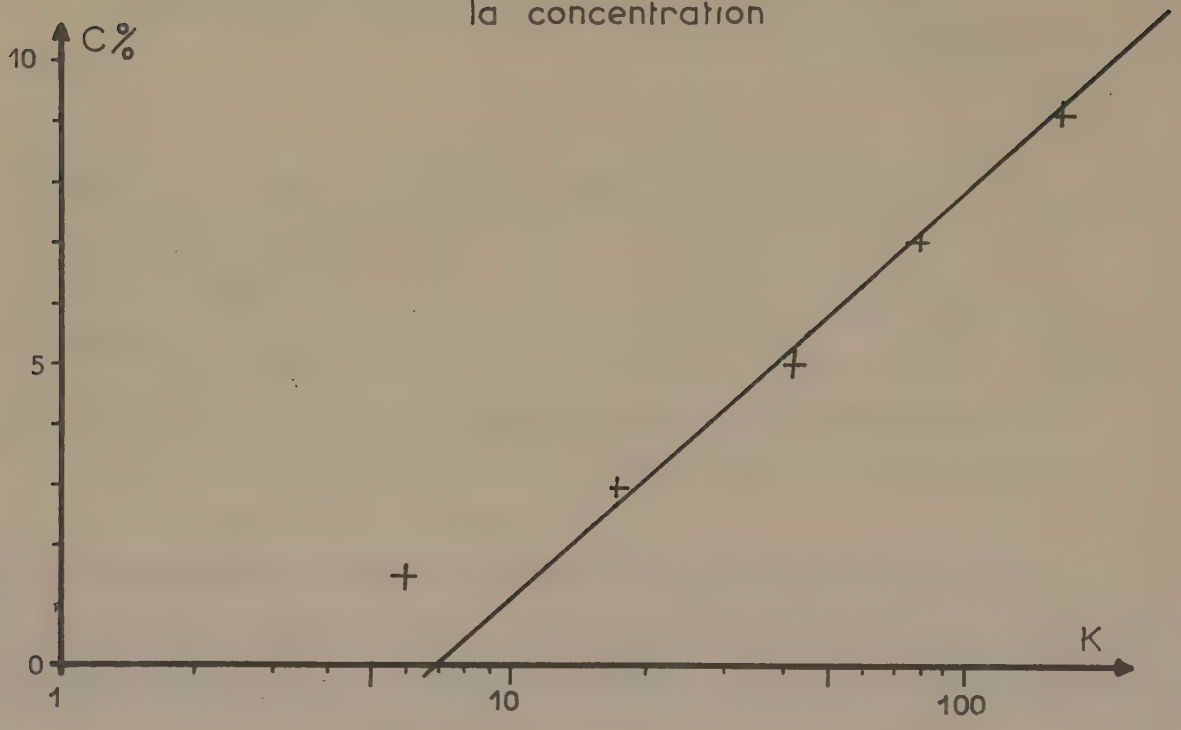
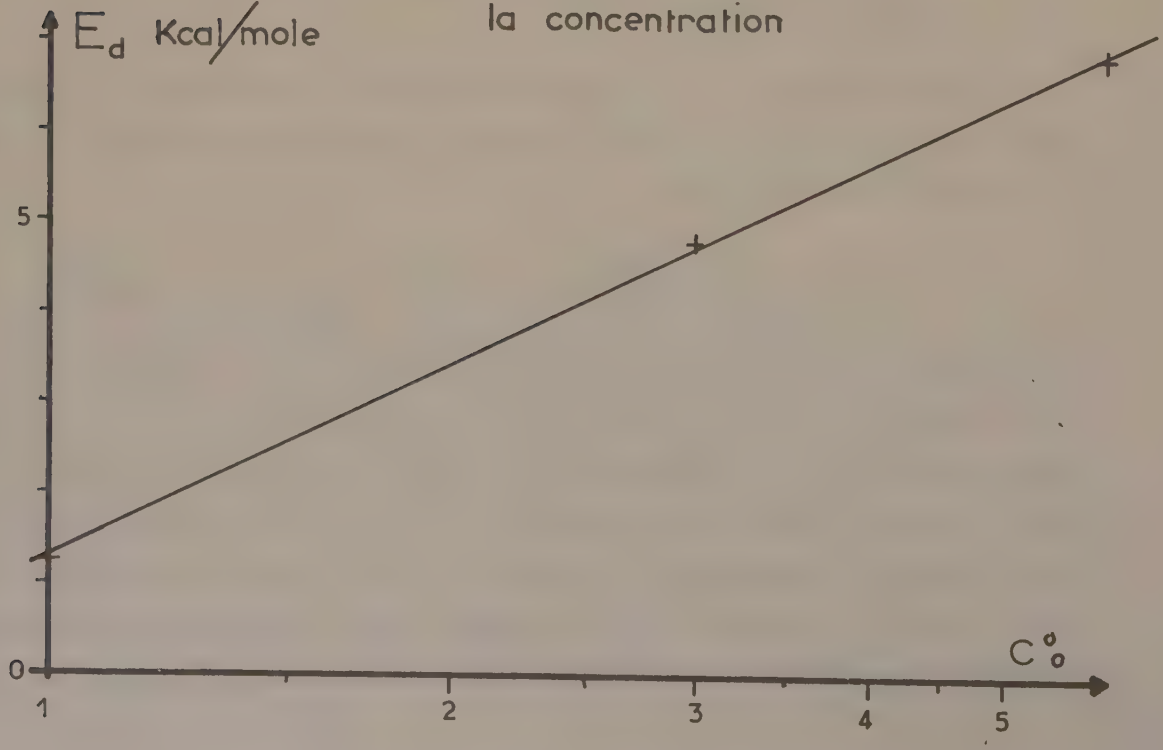


FIG 23 Variations de E_d avec la concentration



5.3.2. Variation du paramètre K (figure 22)

Les variations du paramètre K avec la concentration sont considérables et semblent obéir àla relation :

$$K = Ko \exp BC \qquad (R\ 24)$$

mais uniquement dans la zone ou l'exposant "a" ne varie pas (3 à 9 %) bien que cette relation introduite par TREVAN (38) pour décrire le comportement du sang semble convenir dans un très grand nombre de cas (39,40).

Il ne faut d'ailleurs pas s'attendre à trouver des relations simples entre ce paramètre K et la concentration pour deux raisons :

1) ce n'est pas la concentration qui est le paramètre déterminant mais la fraction de volume occupée par le soluté et il n'y a pas de raison pour que ces deux valeurs soient toujours proportionnelles

2) la relation, $\tau = KD^a$, n'étant pas homogène, on ne peut comparer entre elles que des valeurs de K obtenues alors que l'exposant "a" est invariable ce qui n'est plus parfaitement le cas ici.

5.3.3. Conclusion

L'exposant "a" de la relation $\tau = KD^a$ est pratiquement constant quand la concentration varie de 3 à 9 % et il est possible de mettre en évidence , mais non de mesurer avec notre matériel une augmentation progressive de ce paramètre pour des concentrations inférieures.

K, dans les mêmes limites de concentrations varie suivant la relation K = Ko exp BC. Hors de ces limites, l'étude de ce paramètre est perturbée par le manque d'homogénéité de la relation $\tau = KD^a$.

./.

5.4. INFLUENCE CONJOINTE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION

5.4.1. Introduction

L'étude de l'influence de la concentration sur le comportement rhéologique des empois d'amidon et en particulier la recherche de relation entre la concentration et les paramètres K et "α" de l'équation d'écoulement de l'empois $\tau = KD^{\alpha}$ s'est révélée peu fructueuse.

Nous avons vu également que cet état de chose est certainement dû pour une large part au manque d'homogénéité de l'équation $\tau = KD^{\alpha}$ qui prive le paramètre K de toute signification lorsque l'exposant "α" varie.

Il était donc souhaitable d'étudier l'influence de la concentration sur un paramètre plus représentatif du comportement de l'empois.

MOORE et SANDERSON (41) ont montré qu'il existe une relation linéaire entre l'énergie d'activation d'écoulement et la concentration pour des solutions de polymères relativement concentrées (10 %).

Cette relation peut s'écrire :

$$E = E_o + k_e C \qquad (R\ 25)$$

avec

E_o : énergie d'activation d'écoulement du solvant

k_e : paramètre dépendant du couple solvant-polymère

Ces deux auteurs ont également pu mettre en évidence une relation entre le paramètre k_e et le DP du polymère.

Nous avons donc essayé de transposer ces relations aux empois d'amidon.

./.

5.4.2. Résultats

Trois séries d'empois ont été préparées aux concentrations de 1-3 et 6 % et pour chaque série on a mesuré l'énergie d'activation d'écoulement apparente, à vitesse de cisaillement constante entre 50 à 75°C suivant les méthodes déjà décrites (§ 5.2.).

Les résultats suivants ont été obtenus :

C = 1 %	E_D = 1.200 cal. Mole^{-1}
C = 3 %	E_D = 4.100 cal. Mole^{-1}
C = 6 %	E_D = 6.750 cal. Mole^{-1}

Dans ces conditions, on ne retrouve pas la relation linéaire (R 25) entre l'énergie d'activation d'écoulement et la concentration déjà décrite par MOORE et SANDERSON (41), mais plutôt une relation semi-logarithmique du type :

$$E_D = A + B \log C$$

Ainsi qu'on peut le constater figure 23.

La signification de cette dernière relation n'est pas évidente et ne permet pas de décrire ce qui se produit aux faibles concentrations.

Enfin, si l'on compare les résultats obtenus à l'énergie d'activation d'écoulement de l'eau, qui est de 3800 cal/Mole dans la même zone de température, valeur calculée à partir des résultats de BINGHAM (42) et QURASHI (43), on est conduit à admettre que l'énergie d'activation apparente d'écoulement diminue dans un premier temps quand la concentration de l'empois augmente puis s'accroît ensuite très rapidement.

./.

5.4.3. Interprétation

Le comportement des solutions d'amidon est donc partiellement complexe.Il est cependant possible de formuler une hypothèse pour tenter de l'expliquer.

En effet, l'énergie d'activation d'écoulement des solutions ne croît pas toujours en même temps que la concentration.En particulier MOORE et SANDERSON (41) ont pu montrer dans le cas des solutions de polyéthylène téréphtalate que cette énergie pouvait augmenter,diminuer ou même rester constante suivant le solvant quand la concentration croît.

Le passage par un minimum de l'énergie d'activation d'écoulement de l'empois quand la concentration varie pourrait donc s'expliquer par le passage d'un type de solution à un autre.

On peut ainsi imaginer qu'aux faibles concentrations, l'amidon se dissout, tout du moins partiellement, l'influence de la phase dissoute étant alors prépondérante, il y aurait diminution de l'énergie d'activation d'écoulement apparente quand la concentration augmente. Ensuite au-delà d'une concentration limite, l'excès d'amidon ne pouvant plus se dissoudre forme une suspension d'aggrégats (SCHUTZ 47) dans la solution précédente, l'influence de la phase dispersée devient alors prépondérante et l'énergie d'activation croît très rapidement en même temps que la concentration.

Il ne s'agit là cependant que d'une hypothèse de travail qui demande à être étudiée plus profondément.Mais il est d'abord indispensable d'éliminer toutes les incertitudes dues à la non homogénéité de la relation $\tau = KD^a$ utilisée pour décrire le comportement rhéologique de l'empois d'amidon.

. /.

Il apparaît en effet évident que le paramètre K de cette équation doit être une fonction de l'exposant "a". De la même façon, d'après la relation R 20, l'énergie d'activation d'écoulement telle que nous l'avons mesurée doit aussi dépendre de cet exposant. Ceci explique pourquoi nous avons appelé cette énergie "énergie d'activation apparente".

5.5. HOMOGENEITE DIMENSIONNELLE DE L'EQUATION $\tau = KD^a$

5.5.1. Introduction

Du fait de son manque d'homogénéité la relation $\tau = KD^a$ est peu satisfaisante pour l'esprit et son emploi devient incommode dès que l'exposant "a" varie.

Dès 1937 NADAI (65) en a proposé une variante à 3 paramètres n'ayant pas ce défaut, pour décrire l'écoulement visqueux des métaux.

En reprenant nos notations, cette relation peut s'écrire :

$$\tau = \tau_o \left(\frac{D}{D_o}\right)^a \qquad \text{(R 26)}$$

Pourtant la validité d'une telle relation n'a jamais été démontrée expérimentalement. En la comparant à la loi en "puissance", $\tau = KD^a$ il vient :

$$K = \frac{\tau_o}{D_o^a} \quad \text{ou} \quad \log K = \log \tau_o - a \log D_o \qquad \text{(R 27)}$$

Il devrait donc être possible de vérifier cette relation en faisant varier un paramètre qui n'agisse que sur l'exposant "a".

Dans le cas des empois d'amidon, la température et la concentration ne sont pas des paramètres convenables pour cet usage. Nous avons pu constater en effet, (§ 5.2 à 5.4.) qu'ils ont une action prépondérante sur K.

./.

Cependant, SCHUTZ (34) a pu montrer en étudiant des empois préparés à partir d'amidons hydrolysés progressivement à l'acide chlorhydrique que l'exposant "a" de la relation $\tau = KD^a$ varie considérablement avec le degré d'hydrolyse de l'amidon.

Le paramètre à faire varier pour vérifier la validité de l'équation R 26, semble donc être le degré de polymérisation (DP) des macromolécules constituant l'amidon.

En reprenant la méthode indiquée par SCHUTZ (34) nous avons pu obtenir les rhéogrammes aux mêmes températures et concentrations d'une série d'empois d'amidon hydrolysés.On constate effectivement une variation de l'exposant "a", mais on ne peut mettre en évidence de relation linéaire entre log K et "a" comme on pourrait s'y attendre d'après l'équation R 27.

L'échec de cette méthode peut être imputé au fait que les petites molécules se solvatent plus fortement que les grosses.

Donc pour une même concentration en matière sèche, les petites molécules solvatées occupent plus de place dans la solution que les gros ses molécules moins solvatées.Par conséquent, en utilisant ce procédé on superpose l'influence de deux paramètres : la variation de DP et la variation de volume occupé par les molécules solvatées dans la solution.

Heureusement, les molécules d'amylose, en solution dans l'eau à basse température, peuvent s'associer entre elles par liaison hydrogène ce qui entraîne la rétrogradation de l'empois d'amidon.

On peut espérer profiter de ce phénomène pour faire varier les dimensions des particules en solution, sans qu'il y ait du moins dans un premier temps, contraction des agglomérats ainsi formés et donc variation de la fraction de volume occupé par le soluté.

./.

Afin de pouvoir suivre les variations de l'exposant "α" dans un intervalle assez étendu, nous avons choisi pour cette expérience un empois contenant 20 % d'amidon, dépolymérisé par une α-amylase (voir : modes opératoires).Ces empois passent en effet au cours de la rétrogradation de l'état d'un liquide presque newtonien à celui d'un gel solide.

5.5.2. Résultats

L'empois d'amidon obtenu par préparation enzymatique sort du réacteur à 95°C et est immédiatement versé dans le godet de mesure du viscosimètre maintenu dans un bain à 40°C .A partir de ce moment on établit un rhéogramme de l'empois toutes les dix minutes.

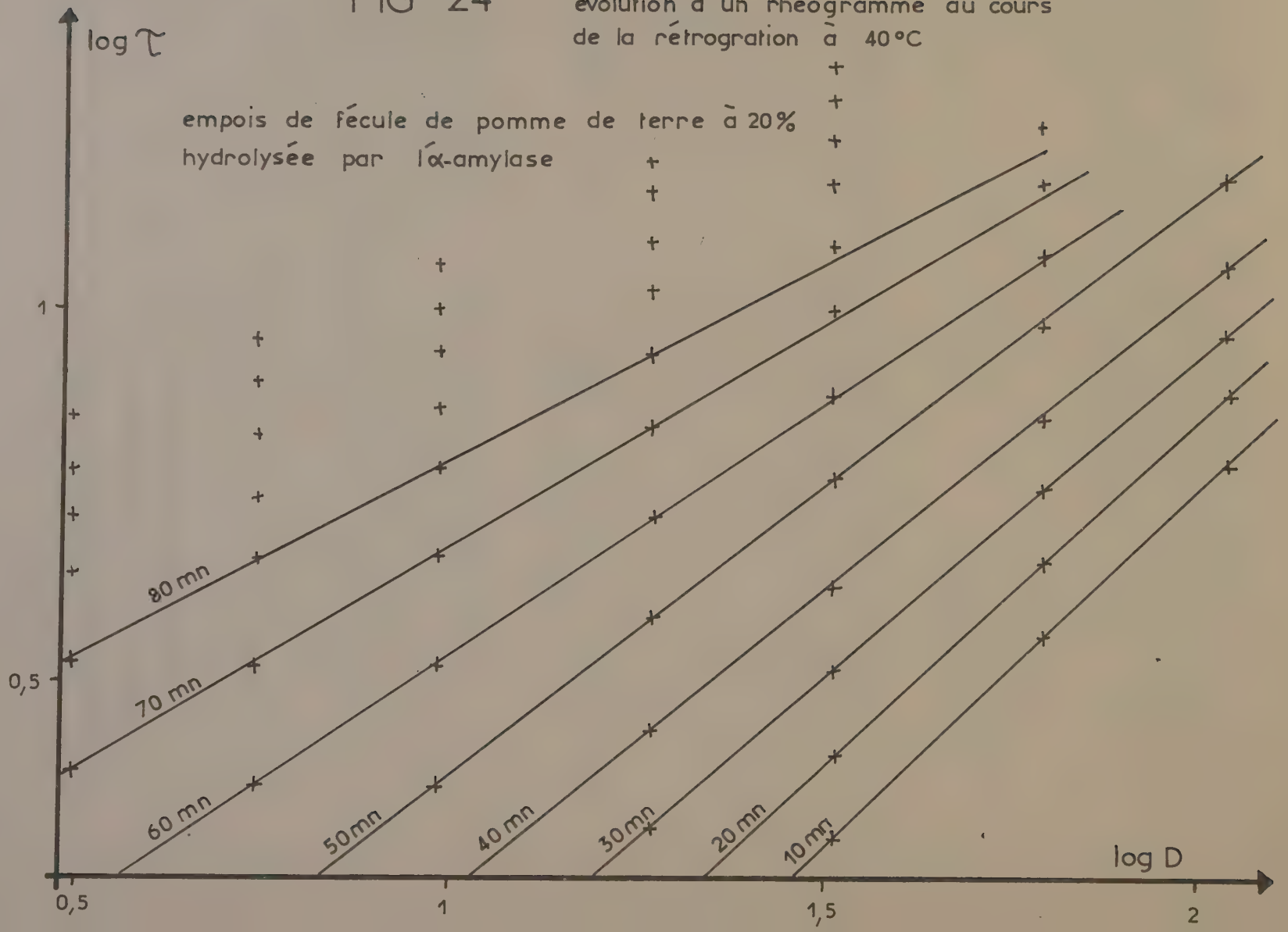
On obtient alors en représentation doublement logarithmique un réseau de droites dont la pente diminue au cours de la rétrogradation (figure 24).Sur chacune de ces droites on mesure la pente "α" et le paramètre K (valeur de τ pour D = 1).Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau de la figure 25.

On peut cependant remarquer figure 24, que dès que l'exposant "α" atteint les valeurs inférieures à 0,7, les droites se déforment et il n'est plus possible d'exploiter ces mesures.Il se produit sans aucun doute une modification profonde du comportement et de la structure de l'empois à partir de ce moment.En fait, ceci n'est pas étonnant si l'on songe qu'un tel produit maintenu dans ces conditions se transforme en un gel solide en un peu moins de 2 h.

Il serait possible avec un empois moins concentré d'atteindre des valeurs de "α" inférieures à 0,7, mais dans ce cas, la rétrogradation devient très lente.

./.

FIG 24 évolution d'un rhéogramme au cours de la rétrogration à 40°C



Si à partir des valeurs de K et "a" obtenues au cours de cette expérience (figure 25) on représente les variations de log K en fonction de "a" on obtient une droite très convenable (figure 26a) puisque le coefficient de corrélation calculé par la même méthode qu'au § 5.1. est de 0,960

L'équation R 27 : $\log K = \log \tau_o - a \log D_o$ est donc parfaitement vérifiée, ce qui démontre expérimentalement la validité de l'équation

$$\tau = \tau_o \left(\frac{D}{D_o}\right)^a$$

proposée par NADAI (23) pour décrire le comportement des empois d'amidon.

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\log \tau - \log \tau_o = a \, (\log D - \log D_o)$$

qui signifie qu'en cas de variation du DP de l'amidon, donc de l'exposant "a", les droites représentatives du comportement rhéologique de l'empois tournent autour d'un point fixe M dont les coordonnées sont $\log D_o$, $\log \tau_o$ (figure 26 b).

Dans le cas considéré, on trouve :

$\tau_o = 5.200$ dynes/cm2
$D_o = 9.900\ s^{-1}$

On peut cependant remarquer (figure 26 a) que les points correspondants aux valeurs de "a" supérieures à 0,9 sont légèrement en-dessous de la droite expérimentale. Si l'on suit l'évolution de la viscosité d'un empois à vitesse de cisaillement constante au cours de sa rétrogradation, on peut voir (figure 27) que l'empois met environ 20 mn à se refroidir de 95 à 40°C.

./.

FIG 25

Valeurs de "a" et K au cours de la rétrogradation

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4	
	a	K	a	K	a	K	a	K
10 mn	0,927	0,932	0,957	0,715	0,972	0,712	0,938	0,895
20 mn	0,907	1,26	0,927	1,	0,922	1,01	0,919	1,01
30 mn	0,852	2,01	0,887	1,45	0,899	1,34	0,887	1,69
40 mn	0,810	3,07	0,847	2,15	0,864	1,85	0,816	2,92
50 mn	0,772	4,79	0,673	5,47	0,815	2,78	0,763	4,92
60mn	0,680	11,8			0,781	3,98	0,695	8,32
70mn					0,722	6,32		
80mn					0,696	9,59		

FIG 26a

Rotation du rhéogramme pendant la rétrogradation d'un empois

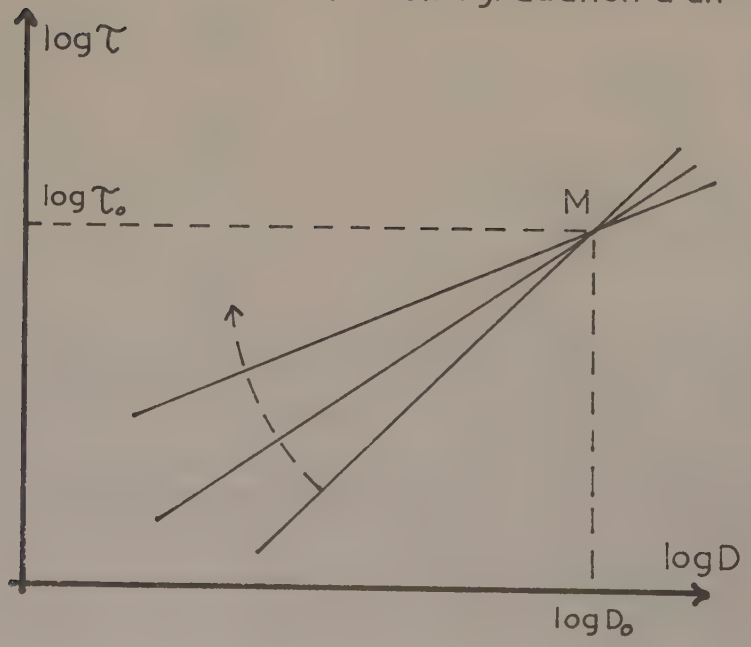


FIG 26 b

Etablissement d'une relation entre 'a' et K

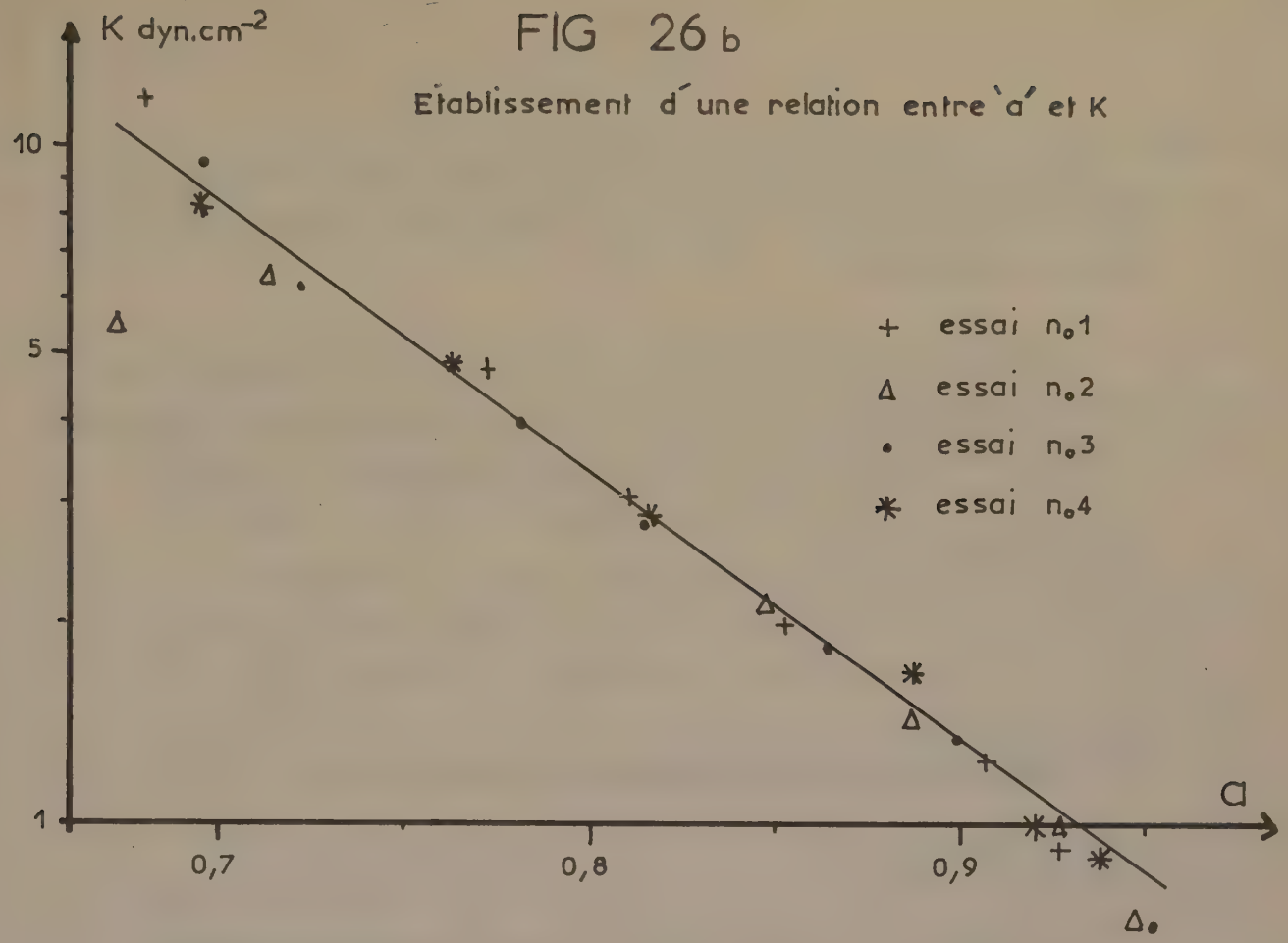
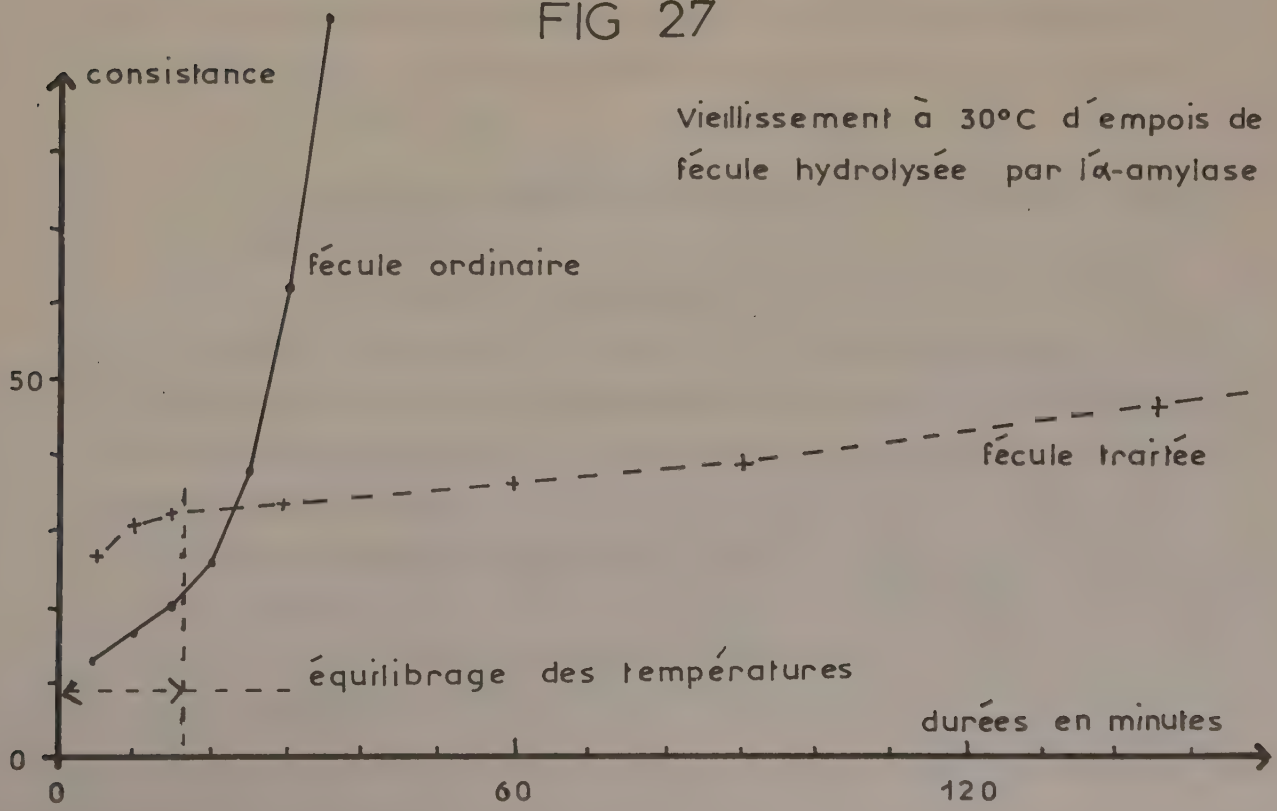


FIG 27



Ceci explique pourquoi les valeurs de K qui dépendent fortement de la température sont un peu trop faibles après seulement 10 et 20mn de vieillissement.

Il est intéressant de noter que dès qu'il a eu connaissance de ces résultats (44,45) SCOTT BLAIR (66) a pu transposer ces expériences et mettre ainsi en évidence une relation identique $\tau = \tau_0 (\frac{D}{D_0})^a$ pour décrire le comportement rhéologique du lait en cours de coagulation à 4°C.

5.6. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

5.6.1. L'exposant "a"

Nous avons montré que le comportement rhéologique d'un empois d'amidon peut être décrit avec une très bonne approximation par la relation

$$\tau = \tau_0 (\frac{D}{D_0})^a$$

dont l'exposant "a" présente les propriétés suivantes :

1) Il est indépendant de la température (§ 5.2)

2) Il dépend faiblement de la concentration (§ 5.3.), dépendance qu'il est possible de mettre en évidence mais non de mesurer avec certitude car dans les limites de concentration que notre viscosimètre permet d'explorer, les variations de "a" sont trop faibles puisque cet exposant varie de 0,58 à 0,52 quand la concentration passe de 1,5 à 9 % (§ 5.3., figure 22).

./.

Il est, d'autre part intéressant de noter que ce paramètre semble tendre vers une limite de l'ordre de 0,5 quand la concentration s'accroît (figure 22).

3) A concentration constante, l'exposant "a" ne dépend que de la taille des particules en solution, puisque au cours des expériences de rétrogradation (où il y a association de molécules entre elles), ce paramètre est le seul variable.

D'autre part, le comportement de l'empois d'amidon étant représenté par une droite dans un système de coordonnées en log D, log τ lorsque la grosseur des agglomérats de molécules augmente, l'exposant "a" diminue, ce qui entraîne une rotation de la droite représentative autour d'un point fixe M (log D_o, log τ_o) (figure 26 b).

Il semble donc que l'exposant "a" qui exprime le comportement non-newtonien de l'empois d'amidon soit une caractéristique du couple solvant-polymère pondérée par la concentration.

En effet, on peut expliquer le comportement non-newtonien d'un liquide de deux façons :

1) en supposant que la contrainte déforme les barrières de potentiel que doivent franchir les unités hydrodynamiques pour se déplacer,

2) en supposant que la contrainte ne modifie pas ou modifie peu les barrières de potentiel mais que la vitesse de cisaillement peu maintenir un certain nombre de particules dans un état excité.Les dites particules n'ont alors plus besoin de franchir la barrière de potentiel pour se déplacer.

La première théorie semble peu vraisemblable, dans le cas des empois d'amidon, puisque l'énergie d'activation d'écoulement apparente de ces produits est indépendante de la vitesse de cisaillement et de la contrainte.

./.

La deuxième hypothèse semble donc plus vraisemblable, elle permet d'expliquer l'indépendance entre l'énergie d'activation d'écoulement apparente et la vitesse de cisaillement.

Dans ces conditions, l'exposant "a", caractéristique du comportement non-newtonien de l'empois, serait une mesure de l'aptitude des particules de l'empois à rester dans un état excité sous l'influence de la vitesse de cisaillement.

Mais, pour expliquer l'influence de la concentration sur le paramètre "a", il faut admettre également que cette aptitude est liée à des interactions entre particules.

5.6.2. Les paramètres τ_o et D_o

Dans le cas des empois d'amidon, ces deux paramètres ne peuvent être abordés que par des expériences de rétrogradation, ce qui rend leur étude et leur interprétation difficiles.

Cependant, nous avons vu que ces deux valeurs ne dépendent pas de la taille des particules en solution, mais de la concentration et de la température. Donc en se référant au deuxième type de description de l'écoulement non-newtonien exposé plus haut, on peut penser que ces paramètres sont directement liés d'une part au seuil d'énergie qui gêne le mouvement des particules et d'autre part à la concentration c'est-à-dire à la quantité potentielle de particules susceptibles de franchir cette barrière d'énergie.

Cette nouvelle formulation de la loi en "puissance", soit :

$$\tau = \tau_o \left(\frac{D}{D_o}\right)^a$$

permet également de comprendre pourquoi nous avions échoué dans l'étude de l'énergie d'activation d'écoulement apparente en fonction de la concentration.

./.

E_D : énergie d'activation apparente
T : température absolue
K : paramètre rhéologique

Nous avons en effet :

$$\frac{E_D}{R} = \frac{\partial(\ln K)}{\partial\, 1/T}$$

avec :

$$K = \frac{\tau_o}{(D_o)^a}$$ cette relation devient :

$$\frac{E_D}{R} = \frac{\partial(\ln \tau_o)}{\partial\, 1/T} - a \frac{\partial(\ln D_o)}{\partial 1/T}$$

L'énergie d'activation apparente que nous avions utilisée se décompose donc en deux termes dont rien ne prouve qu'ils varient de façon identique en fonction de la concentration, et de plus, l'exposant "a" qui varie lui aussi avec la concentration, intervient également dans cette relation analytique de l'énergie d'activation d'écoulement apparente.

5.7. CONCLUSION

L'utilisation de la loi en puissance, $\tau = KD^a$, permet malgré ses imperfections d'aborder avec profit l'étude du comportement rhéologique des empois d'amidon.

De plus, le manque d'homogénéité dimensionnelle de cette relation ne peut plus être considéré comme un obstacle insurmontable.

./.

En effet, l'étude du comportement des empois d'amidon en cours de rétrogradation permet de démontrer que la loi en puissance doit en fait s'écrire sous la forme :

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{D}{D_0}\right)^a$$

Enfin, bien que l'on puisse donner une ébauche de signification aux paramètres de cette relation, elle représente un comportement rhéologique qui aux limites, semble incompatible avec la réalité.En effet, lorsque la vitesse de cisaillement tend vers 0 ou vers l'infini, la viscosité d'un liquide s'écoulant suivant cette loi tend vers l'infini ou vers 0.

Cependant, tant que nous ne disposerons pas d'un viscosimètre permettant d'effectuer des mesures dans une gamme de vitesses de cisaillement assez étendue, pour que le comportement de l'empois d'amidon ne soit plus décrit par la loi en puissance, il n'y a aucun intérêt à utiliser un autre mode de description.

6. RHEOLOGIE DES SOLUTIONS DE GOMME GUAR

6.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude sur les solutions de gomme guar est essentiellement pratique. Il s'agissait de trouver, en fait, un moyen d'utiliser les mesures rhéologiques pour des contrôles et des comparaisons.

6.2. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

La figure 28 montre le rhéogramme d'une solution de guar suivant la représentation classique $D = f(\tau)$. Il est immédiatement visible qu'il s'agit d'un liquide non-newtonien.

Malgré des viscosités très fortes (200 poises), il est impossible de mettre en évidence une contrainte d'écoulement limite (figure 28).

Il semble donc que ces produits aient plutôt un comportement pseudo-plastique. Mais la loi en puissance n'y est pas applicable. En effet, le rhéogramme de ces produits, représenté en $\log \tau = f(\log D)$, (figure 29a) ne donne pas une droite.

Enfin, si l'on fait subir à ces solutions une augmentation suivie d'une diminution de la vitesse de cisaillement, on distingue (figure 29b) une légère hystérèse, trop faible pour être mesurée et exploitée raisonnablement.

./.

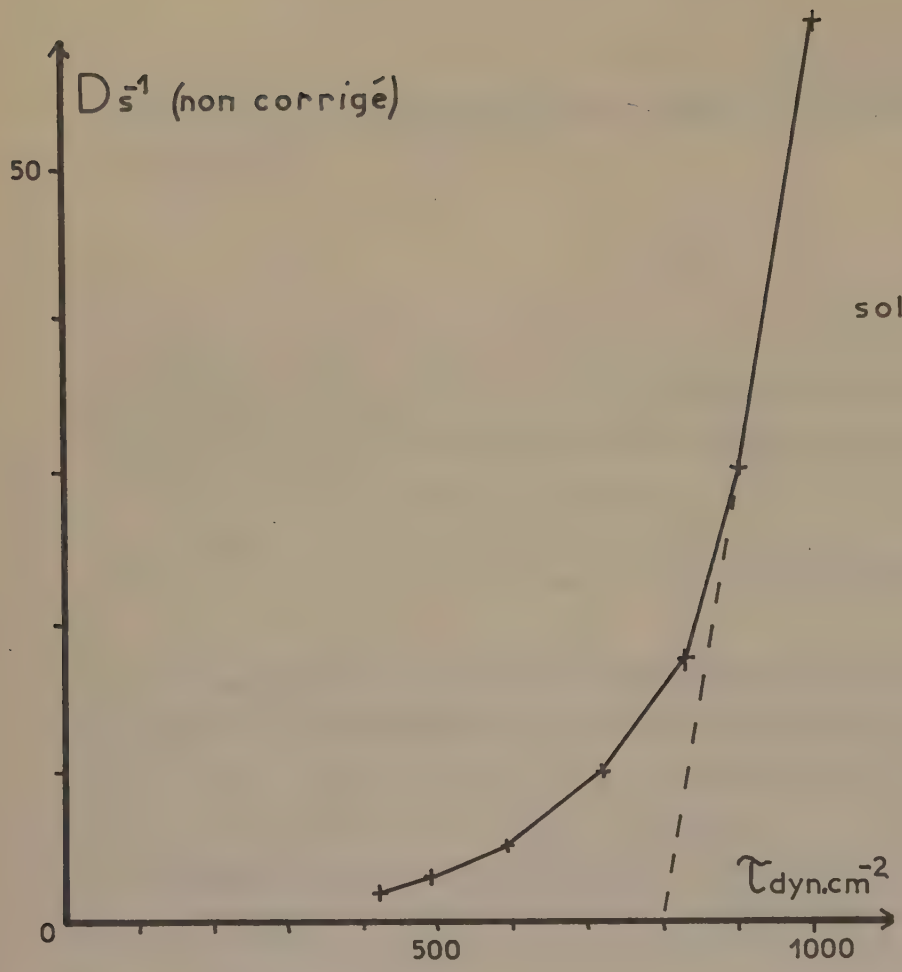


FIG 28

Rhéogramme d'une solution de Guar à 1,52% et 40°C

FIG 29

D s⁻¹	2,18	2,93	5,14	9,77	17,3	30,4	59,2	104
τ dyn.cm⁻²	420	500	605	745	840	915	1 020	1 110
τ dyn.cm⁻²	420	490	590	720	830	900	1 000	

(mesures non corrigées)

Gomme Guar 1,52% 40°C

influence sur le comportement rhéologique d'une variation cyclique de la vitesse de cisaillement

6.3. ETABLISSEMENT DES RHEOGRAMMES-CORRECTIONS DES MESURES

Afin de disposer d'un nombre suffisant de résultats pour permettre une interprétation ultérieure, nous avons tracé les rhéogrammes de solutions de gomme guar à 3 ‰, 4,5 ‰, 6,75 ‰, 1,01 %, 1,52 % et pour chacune de ces concentrations aux températures de : 20, 30, 40, 50 et 60°C.

On obtient de la sorte les rhéogrammes représentés figure 30. Bien que les solutions de guar ne s'écoulent pas suivant la loi en "puissance", nous avons conservé la représentation log-log qui, en assurant une répartition régulière des points expérimentaux permet des interpolations plus faciles.

Ainsi qu'il l'a été démontré au chapitre 4.2.2., ces mesures doivent être corrigées.

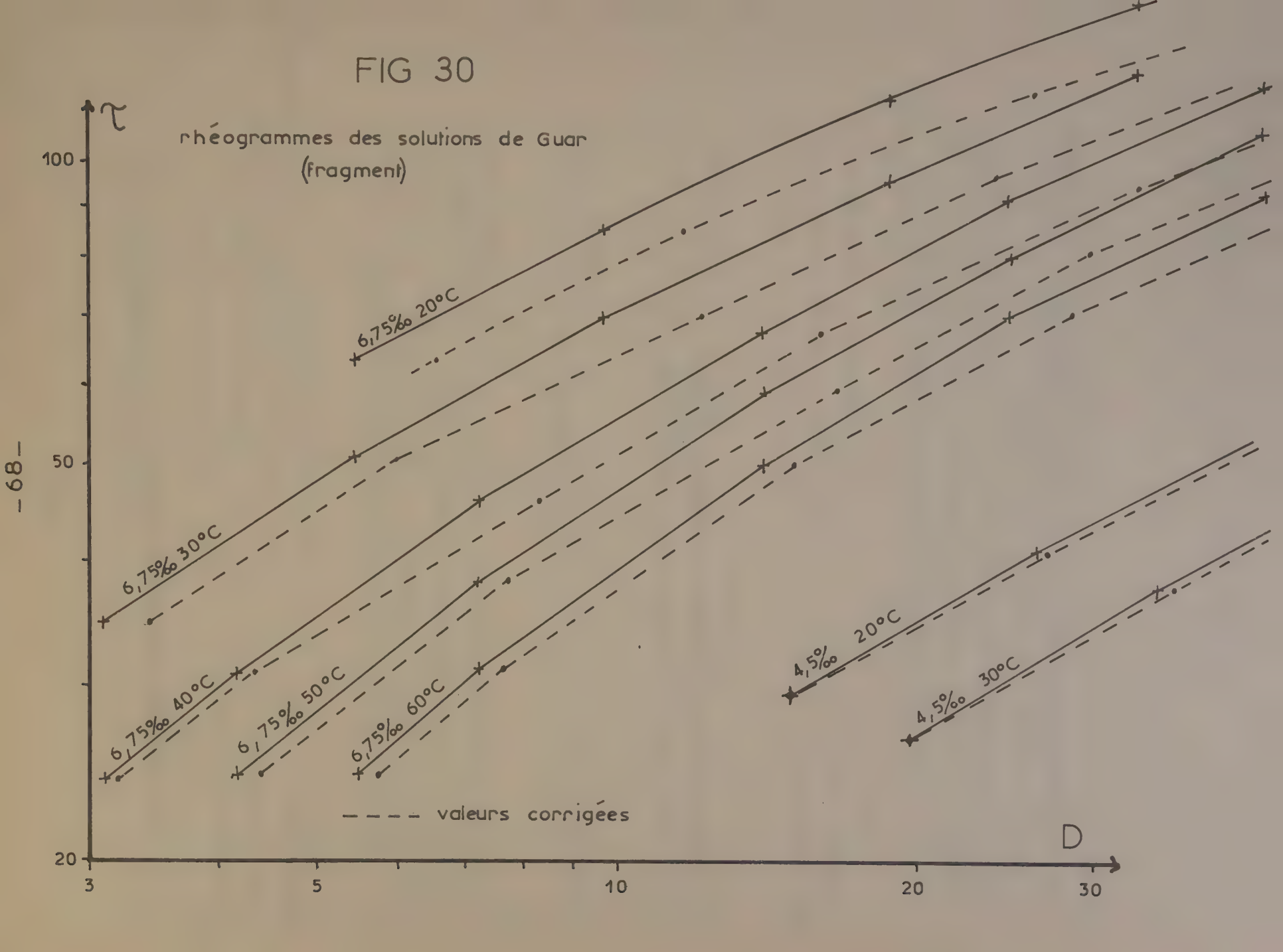
Dans ce même chapitre, nous avions exposé un certain nombre de méthodes de correction particulièrement élégantes, mais malheureusement impraticables dans notre cas faute de matériel.

La correction a donc été faite point par point, en supposant que pour de faibles variations de vitesses de cisaillement, l'écoulement des solutions de guar est approximativement décrit par une loi en puissance.

En pratique, il suffit de prendre 3 points consécutifs sur le rhéogramme en coordonnées logarithmiques (figure 31). Soient par exemple A, B et C.Puis de mesurer la pente du segment AC. A partir de cette pente et en supposant que le liquide s'écoule entre B et C suivant la loi en puissance, il est possible de calculer la correction déjà définie au chapitre 5.1.4.Il suffit d'appliquer cette correction au point B, qui devient B'.

./.

FIG 30


τ
rhéogrammes des solutions de Guar
(fragment)
100
50
20
3
5
10
20
30
D
6,75‰ 20°C
6,75‰ 30°C
6,75‰ 40°C
6,75‰ 50°C
6,75‰ 60°C
4,5‰ 20°C
4,5‰ 30°C
valeurs corrigées

En procédant ainsi de proche, on corrige point par point la courbe expérimentale.La méthode présente l'intérêt d'être praticable au moyen d'une table de logarithmes et d'une machine à calculer de bureau.

La validité de cette correction a été vérifiée de la même façon que pour les empois d'amidon (§ 8.5.1.4) mais ici l'accord est moins bon et les écarts subsistants entre les valeurs corrigées obtenues à partir de deux viscosimètres différents peuvent atteindre 10 %.

6.4. EXPLOITATION DES RESULTATS

Après correction de toutes les mesures, on obtient un réseau de courbes (figure 30) qui malheureusement s'avère à première vue inutilisable. En effet, que l'on se place à vitesse de cisaillement ou à contrainte constante, il est impossible de trouver une relation simple pour décrire l'influence de la concentration et de la température sur les propriétés rhéologiques de ces solutions.

6.4.1. Recherche d'un glissement aux parois

Les solutions de gomme guar semblent avoir une adhérence très faible sur le métal. Un glissement aux parois du viscosimètre paraît plausible et peut expliquer les difficultés d'interprétation des résultats obtenus.

POur mettre en évidence un tel glissement, nous avons mis en oeuvre une méthode due à OLDROYD (48) : on suppose que le glissement aux parois ne dépend que de la contrainte en ce point.

./.

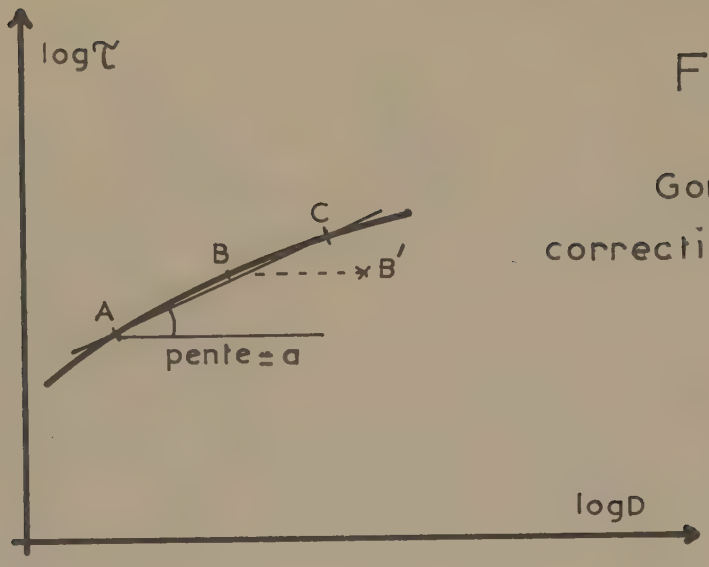
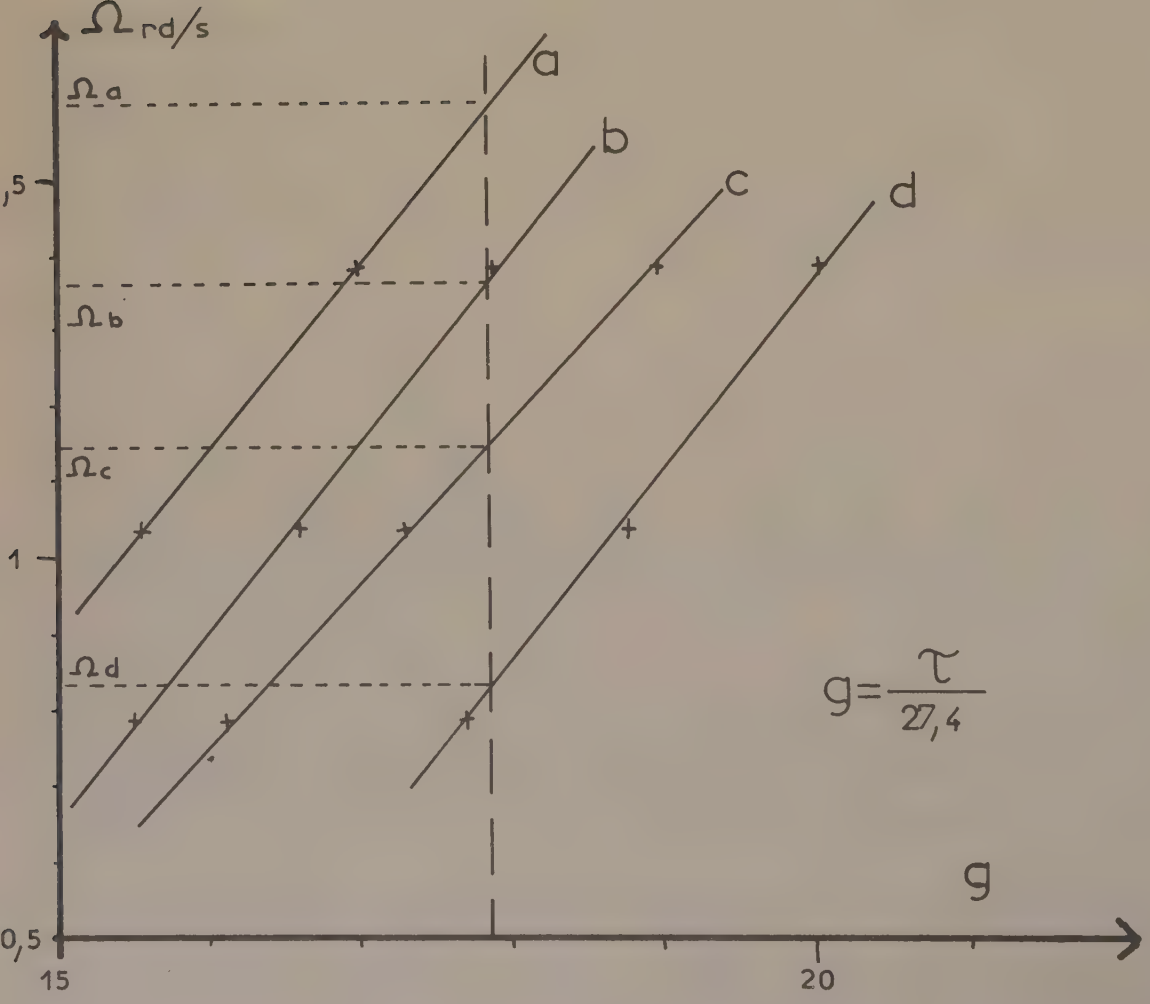


FIG 31

Gomme Guar :
correction des rhéogrammes

FIG 32 Recherche d'un glissement



la relation fondamentale entre vitesse de rotation et contrainte dans le cas du viscosimètre à cylindres coaxiaux (relation R 8) s'écrit alors :

$$\Omega = \frac{1}{2}\int_{\tau_2}^{\tau_1} \frac{f(\tau)}{\tau}\, d\tau + \frac{v(\tau_1)}{r_1} = \frac{v(\tau_2)}{r_2} \qquad \text{(R 28)}$$

avec r_1 et r_2 rayons intérieur et extérieur du cylindre.

Il suffit alors de procéder aux mesures avec des godets de plus en plus petits tout en conservant le même cylindre intérieur. Dans ces conditions, à contrainte τ_1 constante, τ_2 tend vers τ_1 quand r_2 tend vers r_1 et s'il n'y a pas glissement, Ω doit tendre vers 0.

Les essais ont été effectués dans ces conditions sur une solution de guar avec les cylindres de mesure suivants :

Viscosimètre a $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = 1{,}75$

Viscosimètre b $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = 1{,}38$

Viscosimètre c $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = 1{,}22$

Viscosimètre d $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = 1{,}14$

avec r_1 constant = 6,8 mm

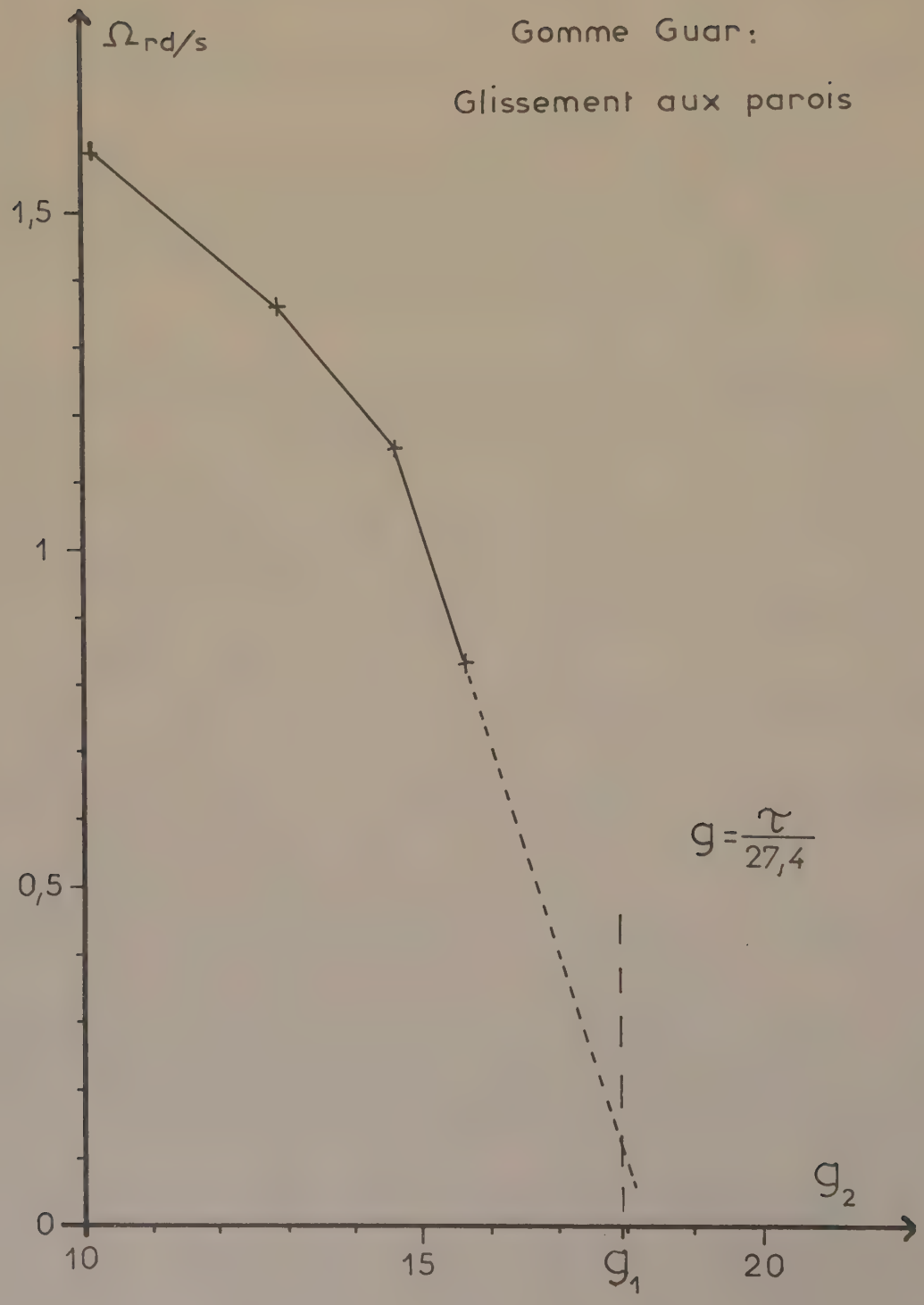
On obtient de la sorte 4 portions de rhéogrammes, en portant Ω en fonction de τ_1 (puisque τ_1 est la mesure) (figure 32).

Si l'on choisit pour τ_1, une valeur constante (ici 490 dynes.cm^{-2}) on peut déduire du graphique de la figure 32, les vitesses de rotation correspondant à cette contrainte pour chaque viscosimètre, soient :

Ω_a, Ω_b, Ω_c, Ω_d.

./.

FIG 33


Ω rd/s
Gomme Guar :
Glissement aux parois
1,5
1
0,5
0
10
15
20
g_1
g_2
$g = \frac{\tau}{27,4}$

De même, il est possible de calculer la contrainte τ_2 correspondant à $\tau_1 = 490$, pour chaque viscosimètre d'après la relation :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2$$

On obtient les résultats suivants :

$\tau_1 = 490$	(Viscosimètre a	$\tau_2 = 280$	$\Omega_a = 1,59$
	) Viscosimètre b	$\tau_2 = 355$	$\Omega_b = 1,36$
	(Viscosimètre c	$\tau_2 = 400$	$\Omega_c = 1,145$
	) Viscosimètre d	$\tau_2 = 430$	$\Omega_d = 0,83$

En portant graphiquement Ω en fonction de τ_2 (figure 33), on constate que Ω tend vers 0 ou du moins vers une valeur très petite quand τ_2 tend vers τ_1.

Il semble donc qu'il n'y ait pas de glissement décelable aux parois du viscosimètre.

6.5. INTERPRETATION SUIVANT CROSS

6.5.1. Introduction

MM.CROSS (26,49), en supposant que l'écoulement pseudoplastique est dû à des associations et dissociations de particules sous l'effet du mouvement Brownien et de la vitesse de cisaillement, a pu établir l'équation d'écoulement suivante :

./.

$$\eta = \eta_\infty + \left(\frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + \alpha D^{2/3}}\right) . \qquad \text{R 29}$$

avec η_o : viscosité limite à vitesse de cisaillement nulle

η_∞ : viscosité limité à vitesse de cisaillement infinie

α : constante liée à l'association des particules

D'après M.M. CROSS (49), l'utilisation de cette relation donne de très bons résultats dans le cas des solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose et d'acétate de polyvinyle dont les comportements sont assez proches de ceux des solutions de guar.

6.5.2. Evaluation des paramètres

6.5.2.1. Evaluation de η_o

Ainsi que nous le verrons plus bin, η_∞ est très petit par rapport à η_o , α est plus petit que 1 et D ne dépasse pas 100.

Le rapport $\frac{\eta_\infty}{\eta_o} \alpha D^{2/3}$ devient alors très petit et l'équation R 29 peut s'écrire (49)

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_o} + \frac{D^{2/3}}{\eta_o}$$

Dans ces conditions, en construisant le graphique des variations de $D^{2/3}$ en fonction de $1/\eta$, on doit obtenir des droites qui coupent l'axe des abcisses en $1/\eta_o$: d'où l'on tire les valeurs de η_o (figures 34 à 37).

./.

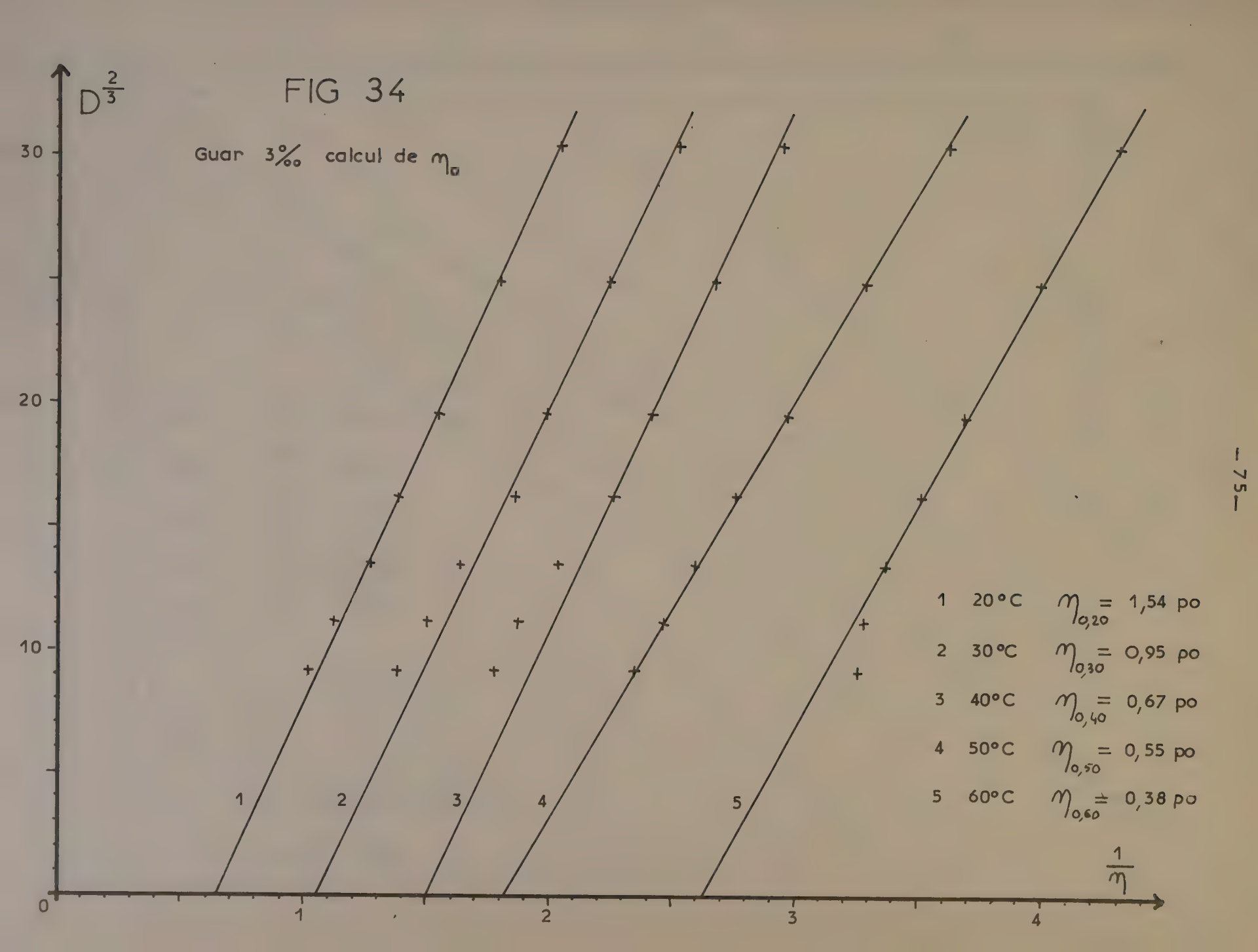


FIG 34
$D^{\frac{2}{3}}$
Guar 3‰ calcul de η_0
30
20
10
0
1
2
3
4
$\frac{1}{\eta}$
1 20°C $\eta_{0,20}$ = 1,54 po
2 30°C $\eta_{0,30}$ = 0,95 po
3 40°C $\eta_{0,40}$ = 0,67 po
4 50°C $\eta_{0,50}$ = 0,55 po
5 60°C $\eta_{0,60}$ = 0,38 po

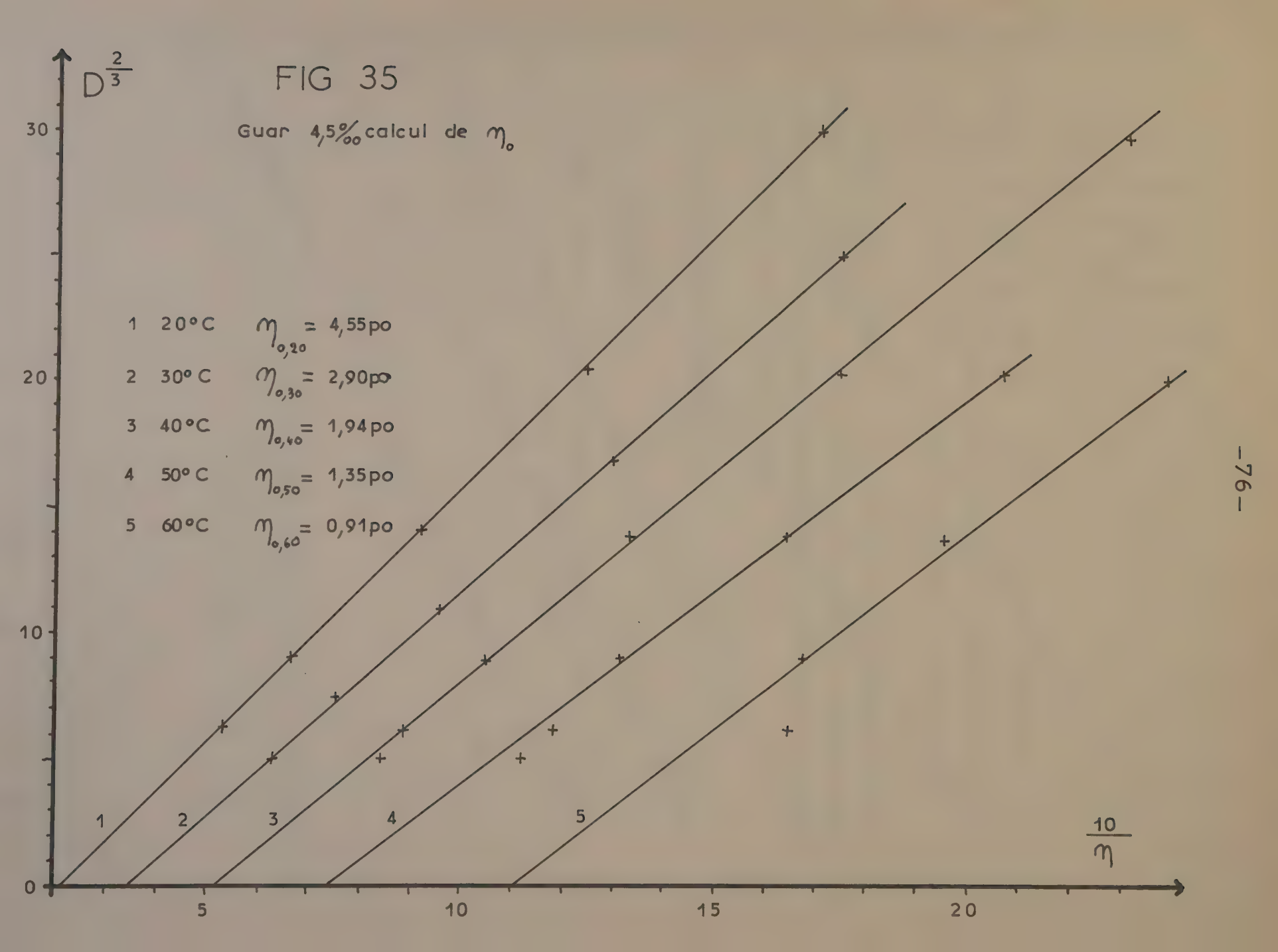


FIG 35
Guar 4,5‰ calcul de η_o
$D^{\frac{2}{3}}$
1 20°C $\eta_{o,20}$ = 4,55po
2 30°C $\eta_{o,30}$ = 2,90po
3 40°C $\eta_{o,40}$ = 1,94po
4 50°C $\eta_{o,50}$ = 1,35po
5 60°C $\eta_{o,60}$ = 0,91po
30
20
10
0
5
10
15
20
1
2
3
4
5
$\frac{10}{\eta}$

FIG 36

Guar 6,75‰ calcul de η_0

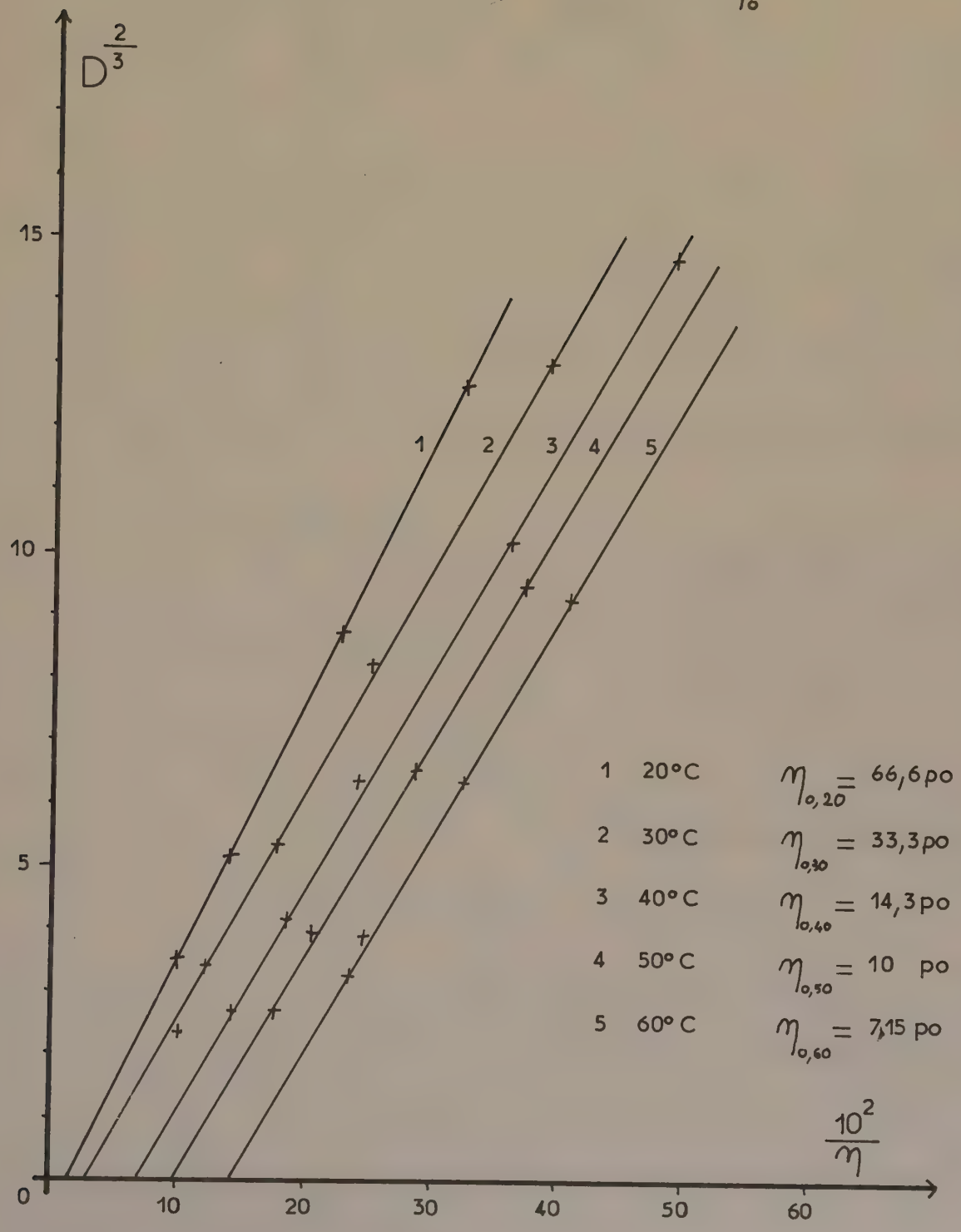
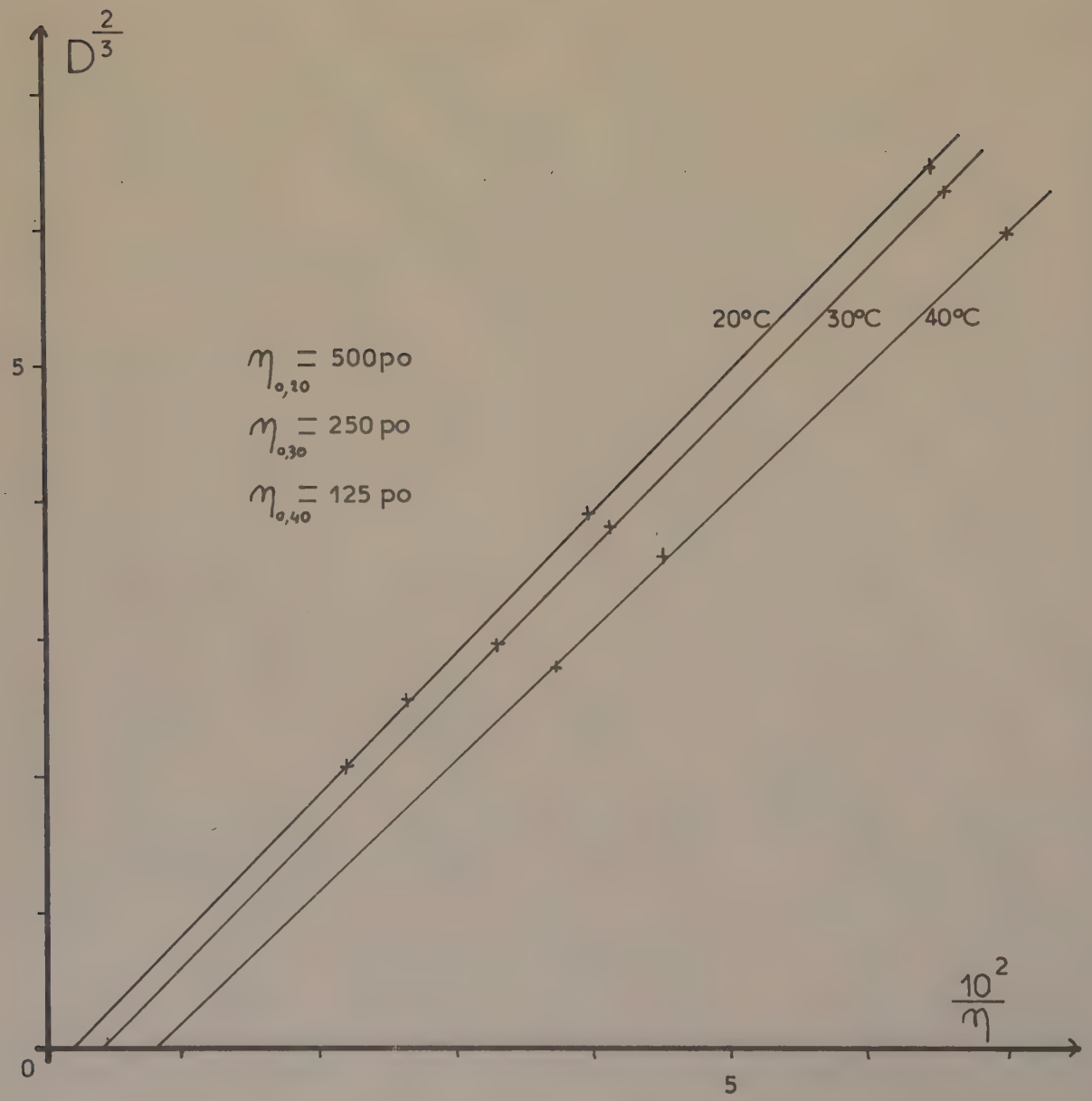


FIG 37

Guar 1,01% calcul de η_0



Valeurs de η_o en poises

Concentration	Température				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
3 ‰	1,54	0,95	0,67	0,55	0,38
4,5 ‰	4,55	2,90	1,94	1,35	0,91
6,75 ‰	66,6	33,3	14,3	10	7,15
1,01 %	500	250	125	-	-

La méthode n'est pas toujours très précise et dans certains cas les points n'étant pas parfaitement alignés l'extrapolation est difficile Avec les solutions de guar à 1,52 % enparticulier, il n'y a pas assez de points alignés pour obtenir une mesure raisonnable de η_o.

6.5.2.2. Evaluation de η_∞ et α.

Connaissant η_o , la relation 29 peut s'écrire (49) :

$$\eta - \eta_\infty = \frac{\eta_o - \eta}{\alpha D^{2/3}} \qquad \text{(R 31)}$$

Donc, en portant graphiquement η en fonction de $\frac{\eta_o - \eta}{D^{2/3}}$ on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à η_∞ et la pente à $\frac{1}{\alpha}$.

./.

Nous avons fait cette construction pour les solutions de guar à 3 ‰, 4,5 ‰, 6,75 ‰,1,01 % (figures 38 à 41) pour une température de 40°C seulement : l'étude de l'influence de la température sur les paramètres α et η_o, s'est en effet avérée sans intérêt étant donné la dispersion des résultats.

Dans le cas des solutions à 3 ‰, le graphique des variations de η en fonction de $\frac{\eta_o - \eta}{D^{2/3}}$ n'est pas une droite (figure 38).Il semble donc qu'à cette concentration les solutions de guar ne s'écoulent pas exactement suivant la relation de CROSS.

Dans tous les autres cas, la viscosité à vitesse de cisaillement infini η_∞ est nulle, tout du moins avec la précision obtenue dans la construction graphique.

Les valeurs de α mesurées sont égales à :

	4,5 ‰	= 0,118
à 40°C	6,75 ‰	= 0,59
	1,01 %	= 1,31

6.5.3. Interprétation des résultats

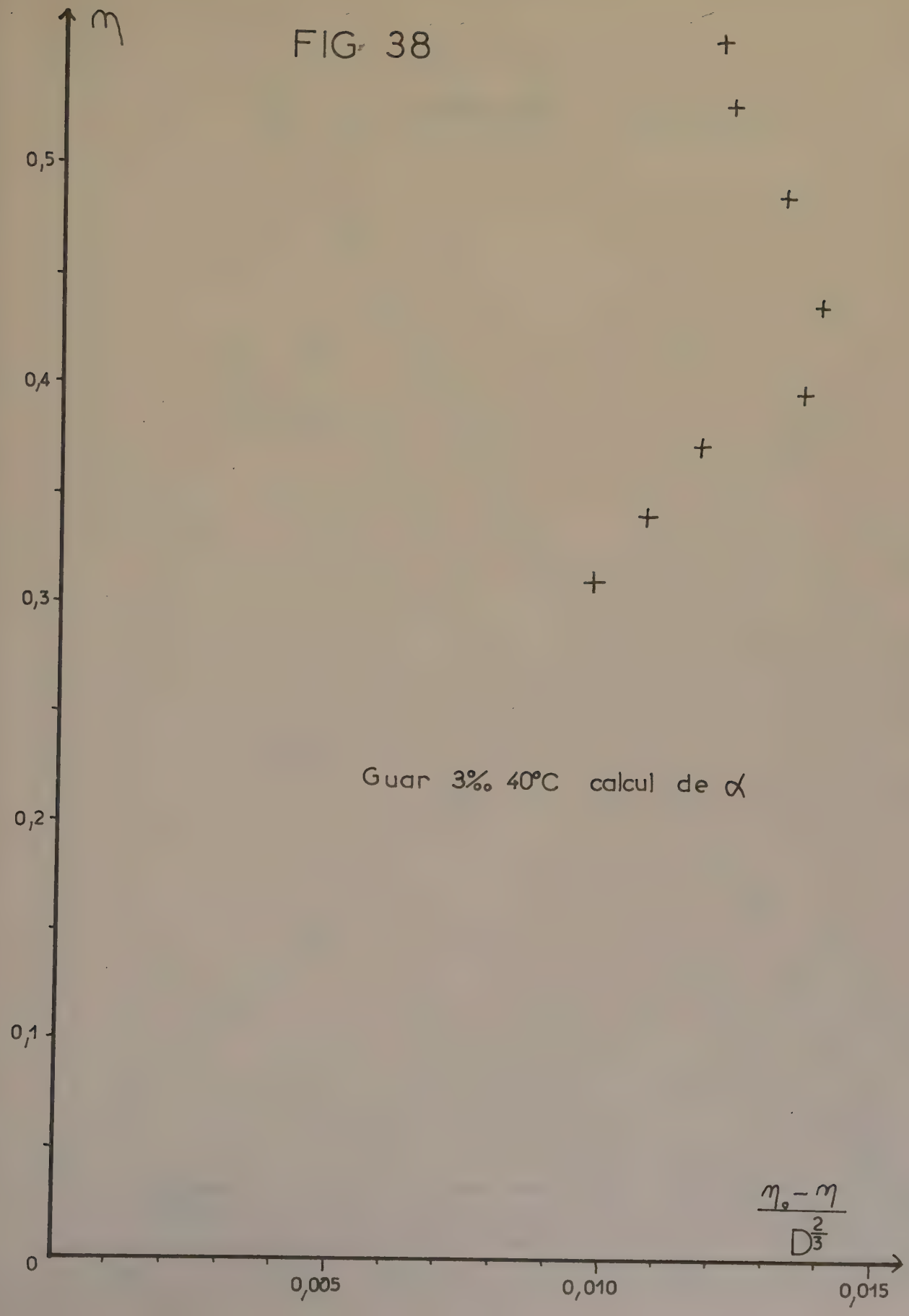
D'après les résultats précédents, il semble que la relation de CROSS

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_o - \eta_\infty}{1 + \alpha D^{2/3}}$$

ne s'applique pas aux solutions de guar concentrées ; par contre, dans une gamme de concentrations allant de 3 ‰, à 1 % l'accord semble satisfaisant.

./.

FIG. 38



Guar 3‰ 40°C calcul de α

FIG 39

Guar 4,5‰ 40°C calcul de α

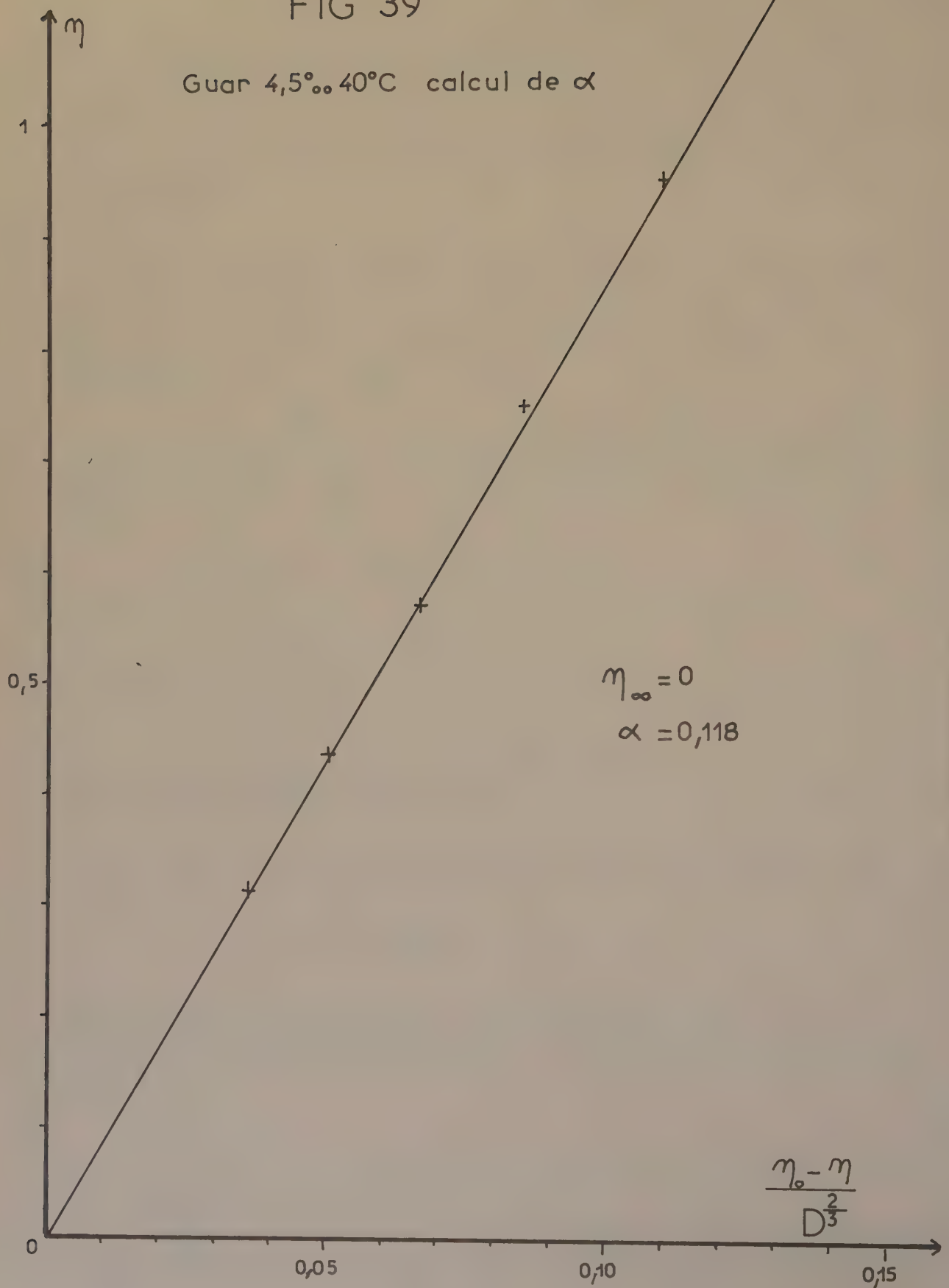


FIG 40

Guar 6,75‰ 40°C calcul de α

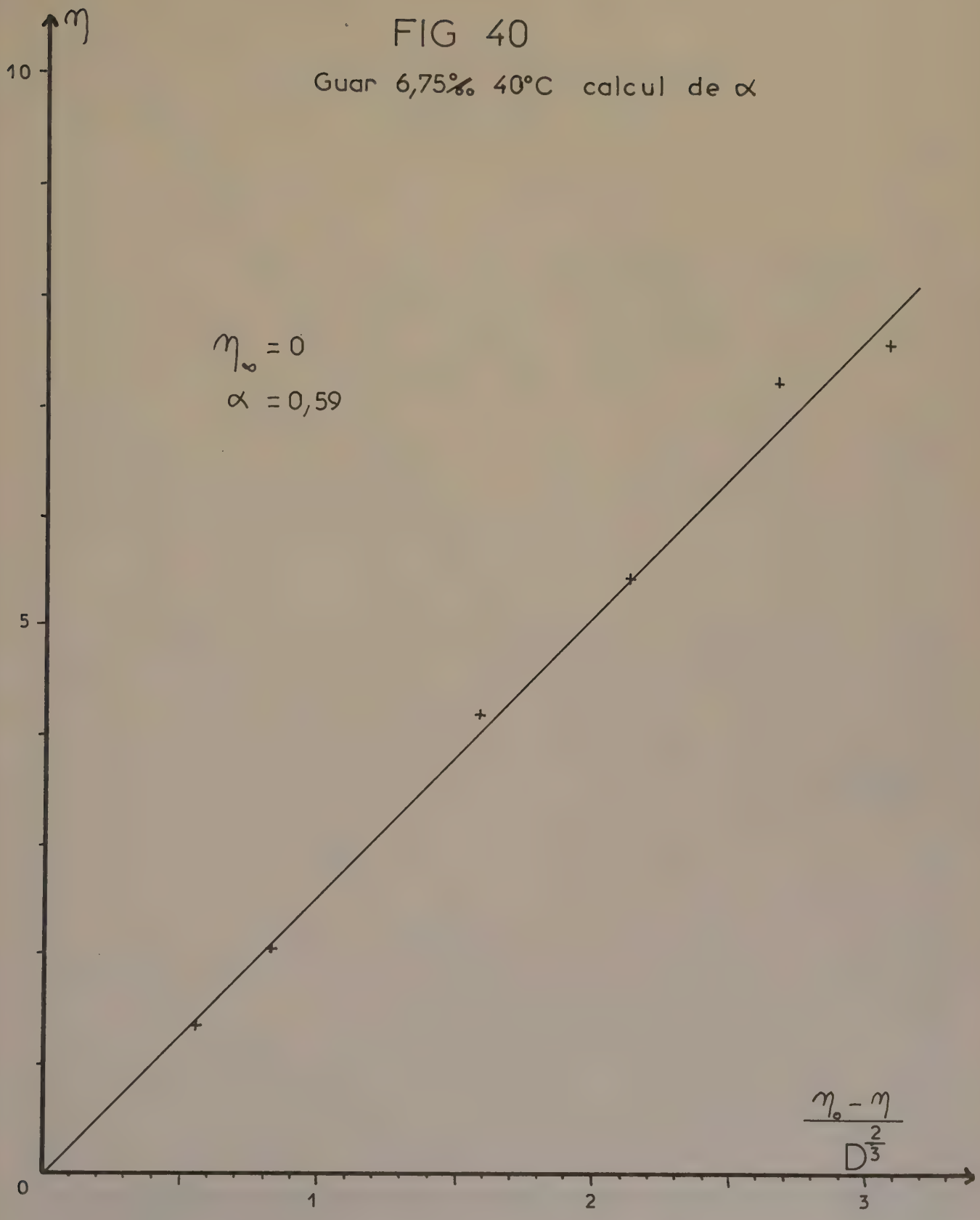
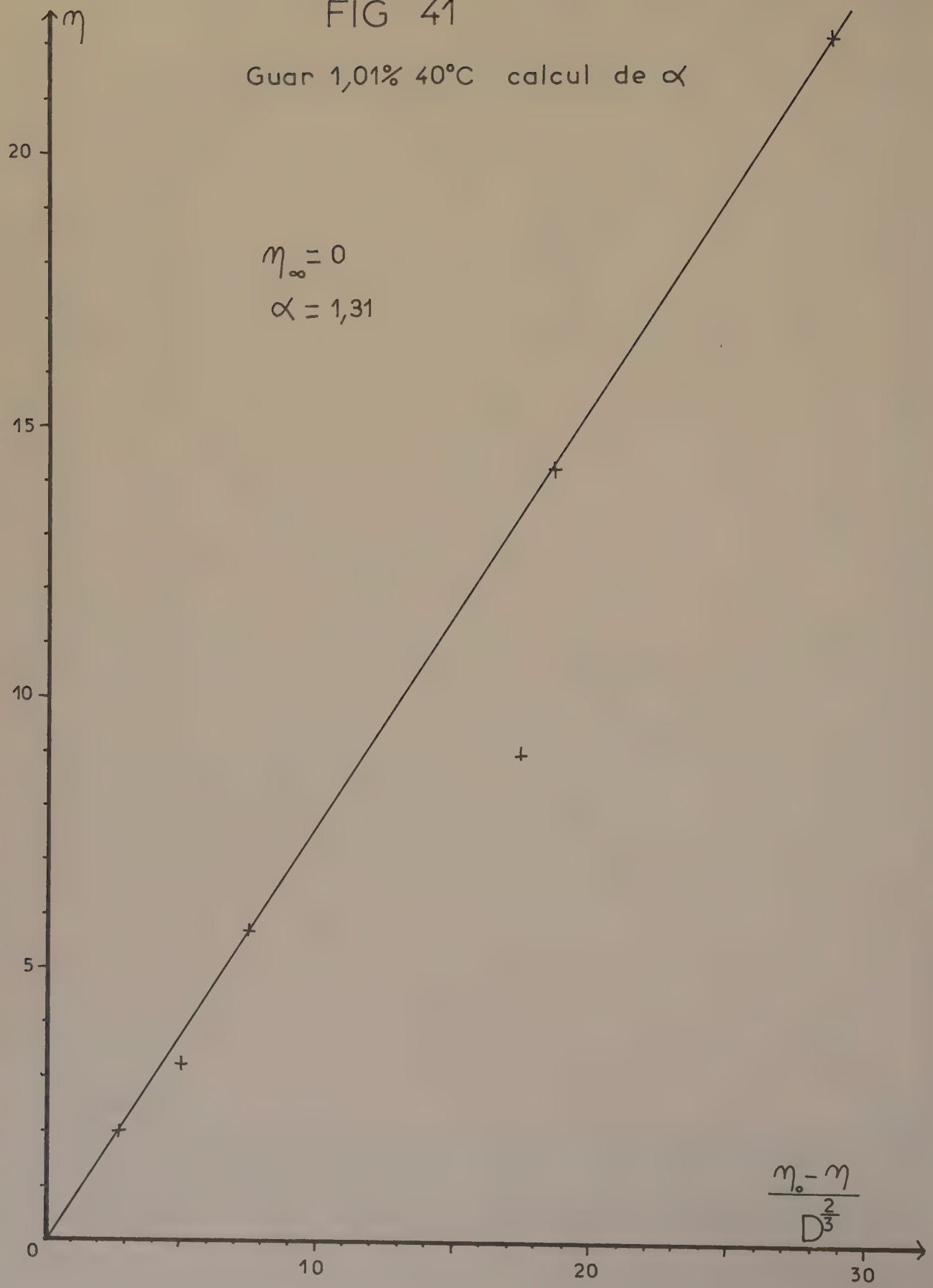


FIG 41

Guar 1,01% 40°C calcul de α



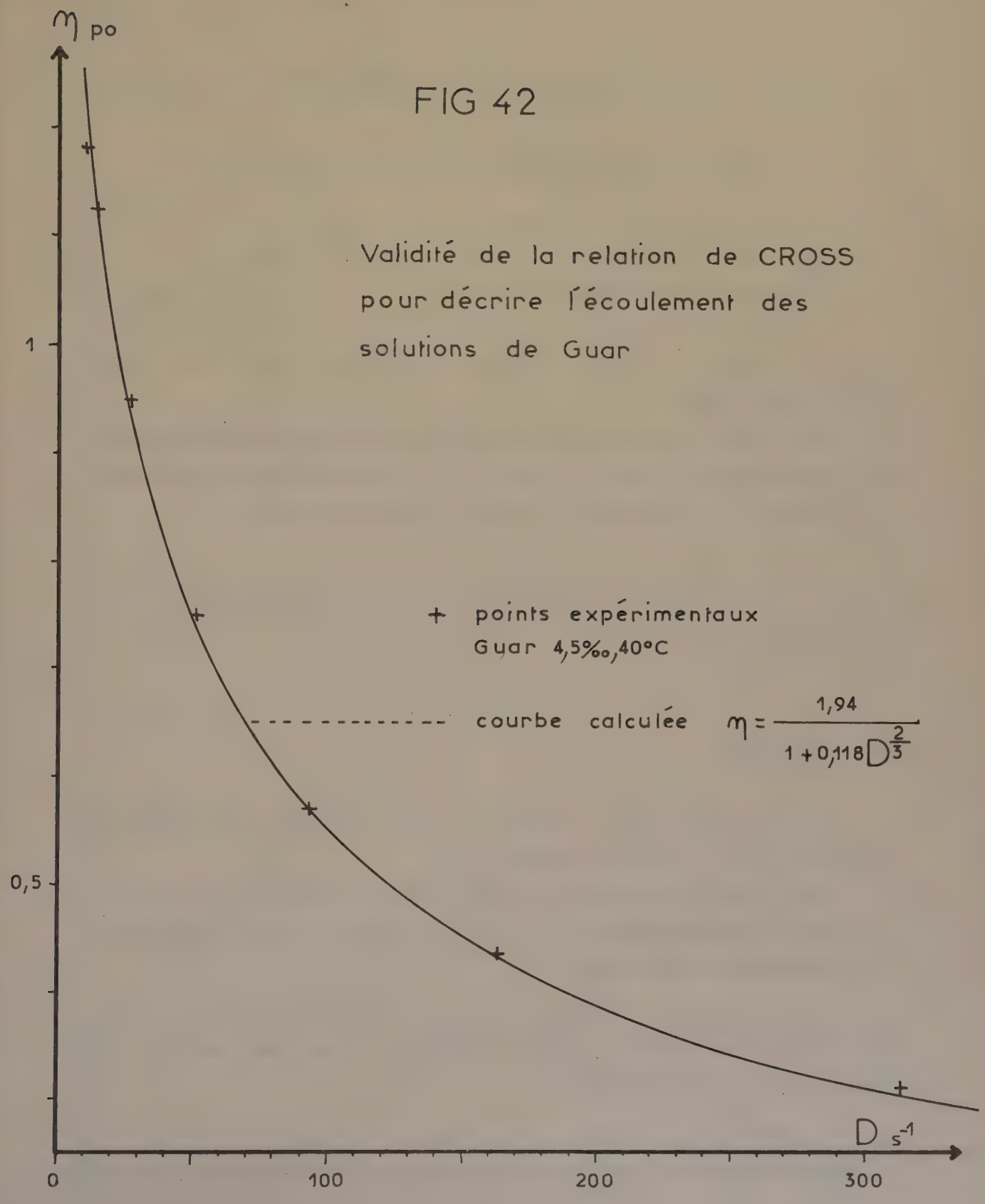


FIG 42

Validité de la relation de CROSS pour décrire l'écoulement des solutions de Guar

Ainsi, dans le cas des solutions à 4,5% et 40°C, nous avons trouvé :

$$\eta_o = 1,94$$
$$\eta_\infty = 0$$
$$\alpha = 0,118$$

La relation de CROSS s'écrit alors : $\eta = \frac{1,94}{1 + 0,118\ D^{2/3}}$

La figure 42, permet de comparer le bon accord entre cette relation et les mesures.

Des trois paramètres introduits par CROSS dans sa relation, un seul est facilement accessible dans le cas des solutions de gomme guar, il s'agit de la viscosité à vitesse de cisaillement nulle η_o.

Il est d'ailleurs possible d'expliciter l'influence de la concentration sur ce paramètre (figure 43).On trouve en effet entre η_o et C une relation du type :

$$\eta_o = A \exp BC$$

6.6. Conclusion

Il est certain que la relation de CROSS ne décrit pas parfaitement l'écoulement des solutions de gomme guar.

Elle permet cependant d'atteindre deux paramètres : la viscosité à vitesse de cisaillement nulle η_o et α qui exprime l'écart par rapport au comportement non-Newtonien.

La comparaison de solutions de gomme guar différentes qui était très difficile et subjective devient facilement praticable par l'intermédiaire de ces deux paramètres.

./.

FIG 43

influence de la concentration sur η_o

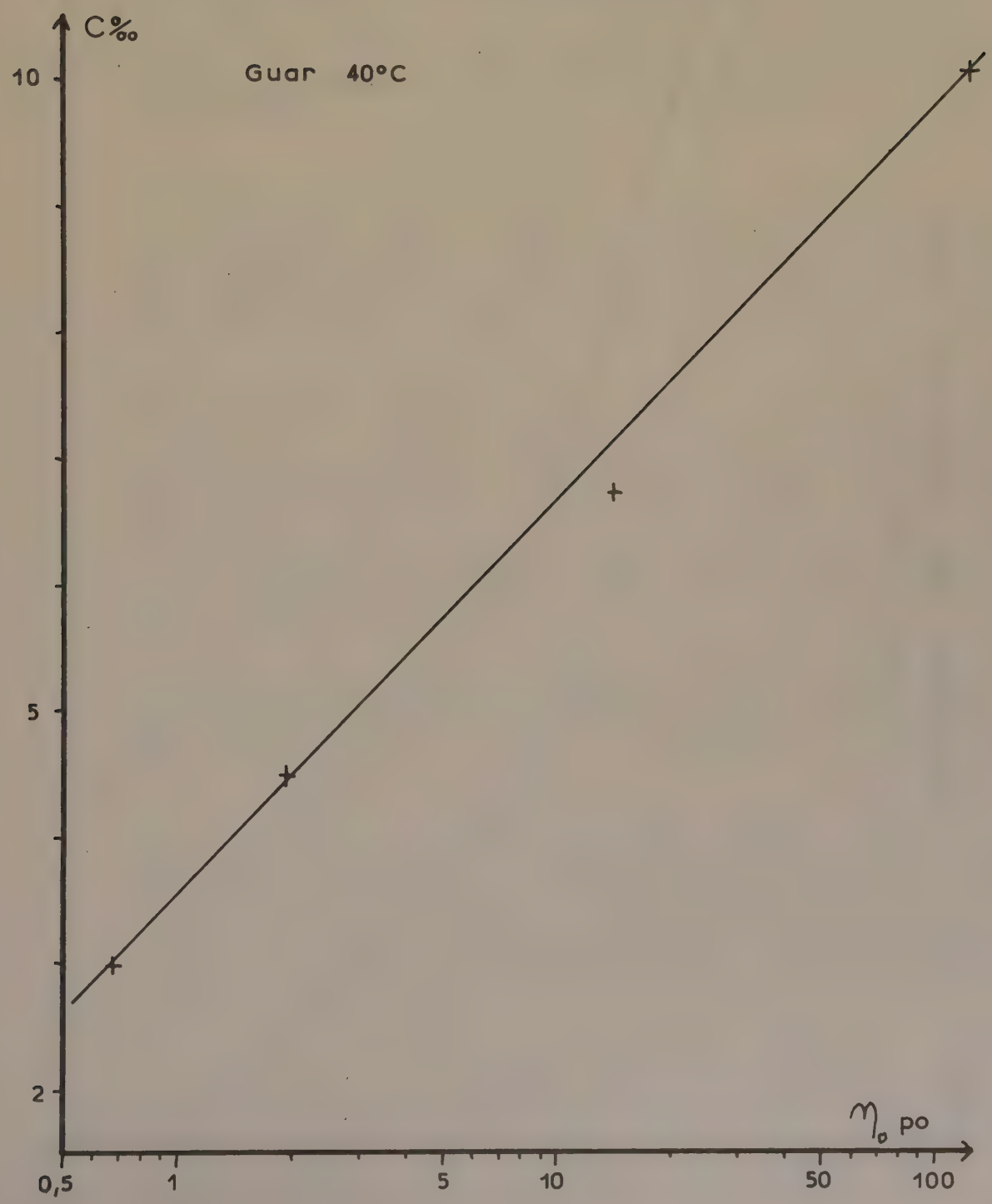
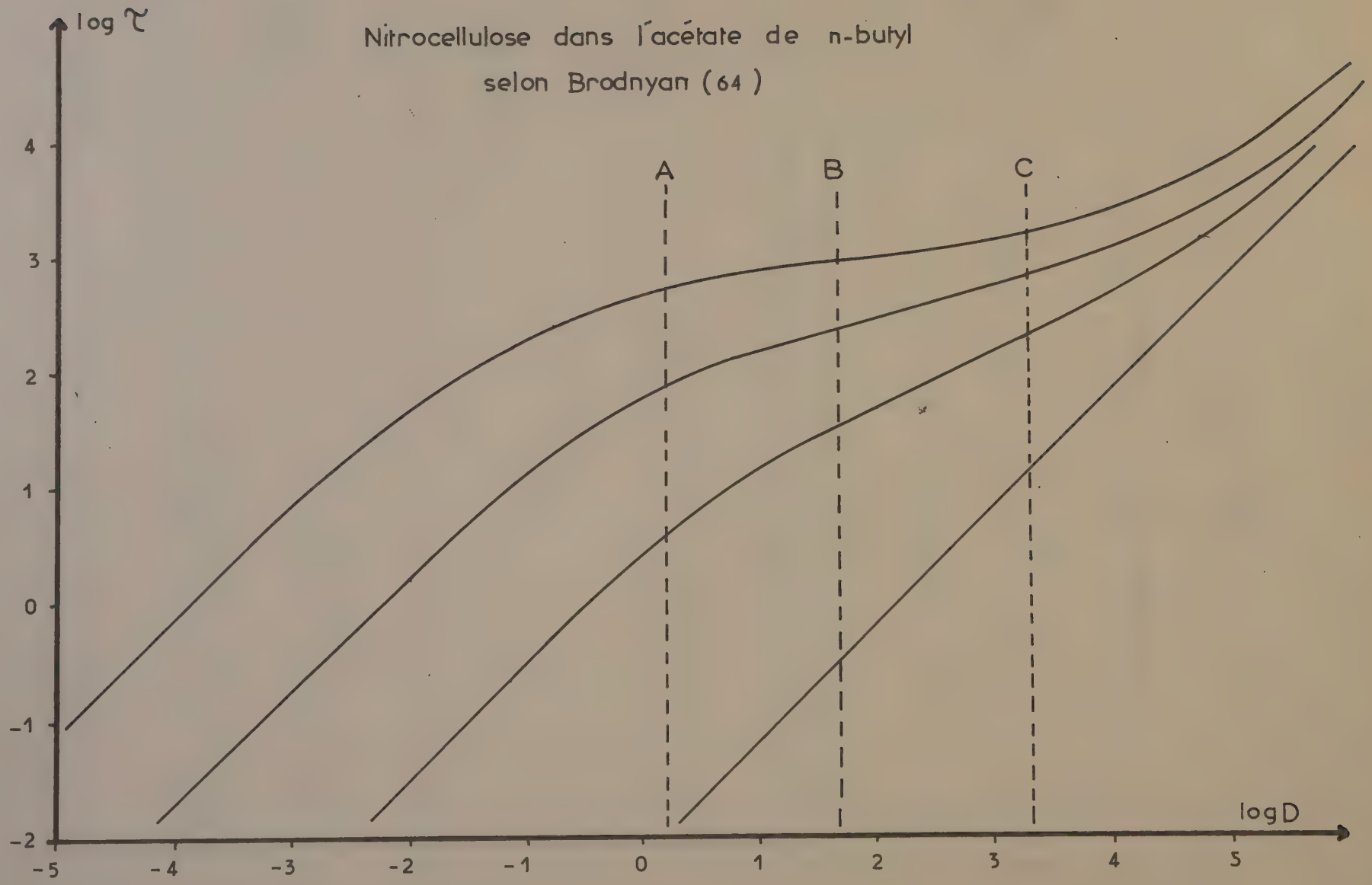


FIG 44


log τ
Nitrocellulose dans l'acétate de n-butyl
selon Brodnyan (64)
A
B
C
4
3
2
1
0
-1
-2
-5
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5
log D

7. CONCLUSIONS

Les empois d'amidon et les solutions de gomme guar semblent avoir des comportements rhéologiques différents. En effet, l'écoulement des empois est décrit avec une bonne approximation par la relation "en puissance" $\tau = \tau_o (\frac{D}{D_o})^a$, alors que dans le cas des solutions de guar, on aurait plutôt

$$\eta = \frac{\eta_o}{1 + \alpha D^{2/3}}$$

Cependant, LENK (63) a proposé une théorie suivant laquelle tous les liquides passent par les mêmes états, newtonien et non-newtonien, mais à des vitesses de cisaillement différentes.

Ceci peut être mis en évidence, si l'on compare nos résultats à ceux qu'a pu rassembler BRODNYAN (64) pour des produits dont le comportement est assez voisin des épaississants. En effet sur les courbes obtenues par cet auteur (figure 44), on peut mettre en évidence des zones de comportement identique aux empois d'amidon (segment BC) et aux solutions de gomme guar (segment AB).

Il semble donc très utile de pouvoir représenter les deux types d'écoulement non-newtonien que nous avons étudiés par une seule relation.

Mais, dans le cas des viscosimètres courants, les résultats obtenus n'apportent pas assez d'information pour permettre la détermination d'une telle relation. Ceci est particulièrement visible dans le cas des empois d'amidons où la fraction de courbe obtenue est un segment de droite.

./.

Bien que certains auteurs l'aient tenté dans le cas de la relation "en puissance" (25), il semble donc difficile de trouver une interprétation théorique aux équations que nous avons utilisées.Avant toute chose, il serait indispensable de pouvoir obtenir des mesures de viscosité dans une très large gamme de vitesses de cisaillement ce qui n'est possible à l'heure actuelle qu'en utilisant conjointement des viscosimètres rotatifs et des viscosimètres capillaires dont l'emploi n'est pourtant pas indiqué dans le cas des empois d'amidon (chapitre 4).

D'autre part, l'étude du comportement visqueux est insuffisante pour caractériser les propriétés rhéologiques d'un liquide ; il faut y ajouter des mesures de force normale, de composante élastique et sans doute des mesures de biréfringence d'écoulement.

L'utilisation d'un viscosimètre très simple a cependant permis d'aborder l'étude rhéologique de ces solutions concentrées d'amidon et de gomme guar et de mettre en évidence un certain nombre de points intéressants.

Néanmoins, pour pouvoir approfondir et vérifier nos hypothèses de travail, il est indispensable de disposer d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux de plus grandes performances que le nôtre. Comme il n'existe pas de tels appareils sur le marché, le laboratoire de chimie macromoléculaire appliquée aux textiles, a commencé l'étude et la réalisation d'un tel appareil.

8. MODES OPERATOIRES

8.1. VISCOSIMETRE

L'appareil mis à notre disposition est un viscosimètre du type EPPRECHT : le RHEOMAT 15 de chez CONTRAVES (Zurich).

Il s'agit d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux où la mesure du couple s'effectue sur le cylindre central qui est également le cylindre mobile (figure 45).

Le dispositif de mesure et d'entraînement est constitué d'un moteur synchrone alimenté par un générateur de fréquences (5 fréquences) et accouplé à une boîte de vitesse à trois rapports dont la commande est électrique.

L'ensemble moteur, boîte de vitesse est suspendu à un fil de torsion et l'on mesure le couple de réaction supporté par le moteur au moyen du fil de torsion à l'effet duquel s'ajoute ceux des trois ressorts spirales qui alimentent le moteur en électricité.

Les possibilités du fil de torsion et des ressorts étant limitées, l'appareil est livré avec une série de systèmes de mesures permettant de couvrir une large gamme de viscosités (figure 46).

Ce matériel est particulièrement robuste. Il convient de vérifier de temps à autre l'étalonnage du fil de torsion au moyen d'un liquide Newtonien de viscosité connue.

./.

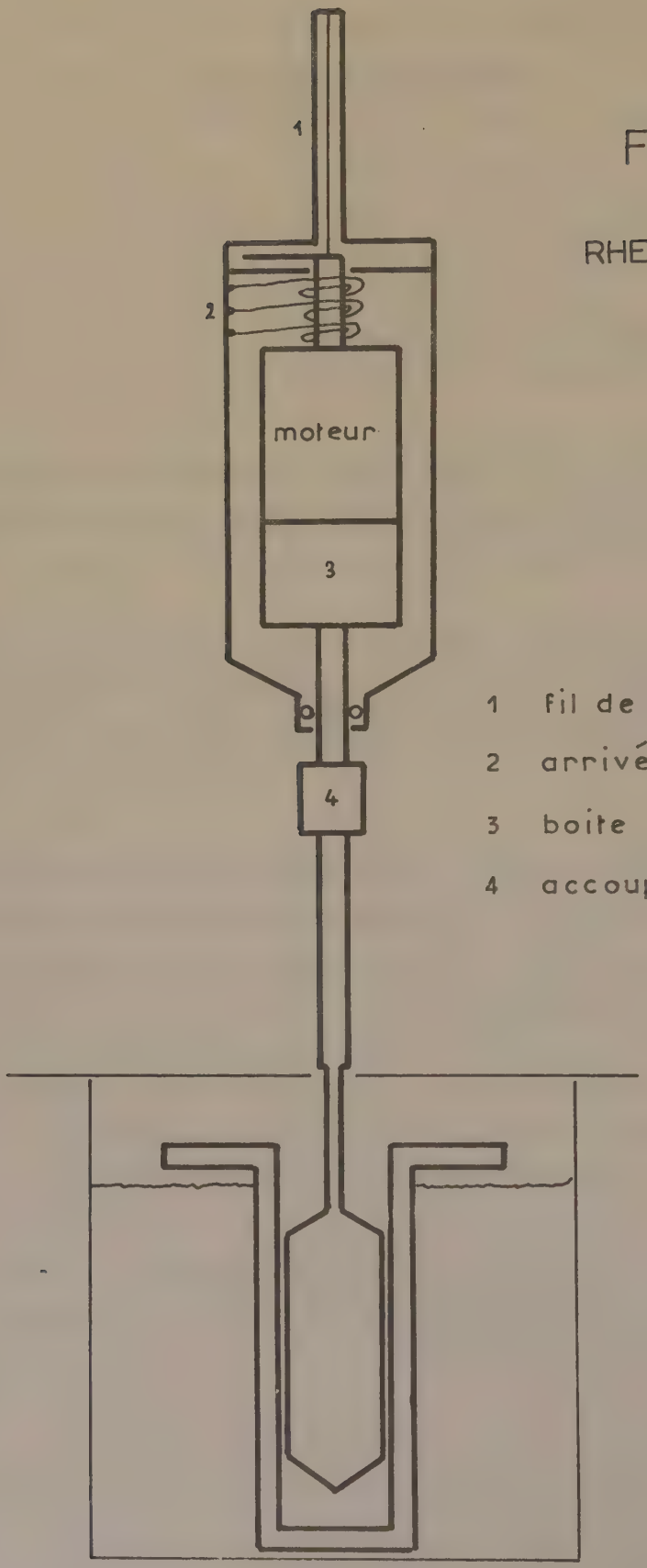


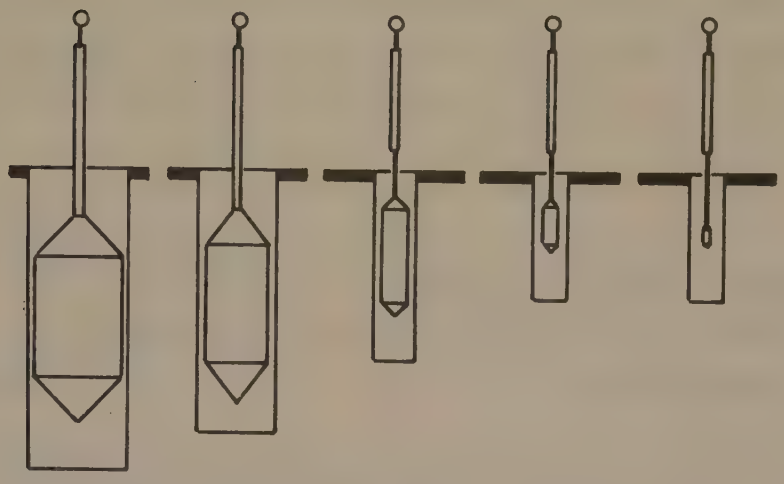
FIG 45

RHEOMAT 15

1 fil de torsion
2 arrivées de courant
3 boite de vitesses
4 accouplement à billes

FIG 46

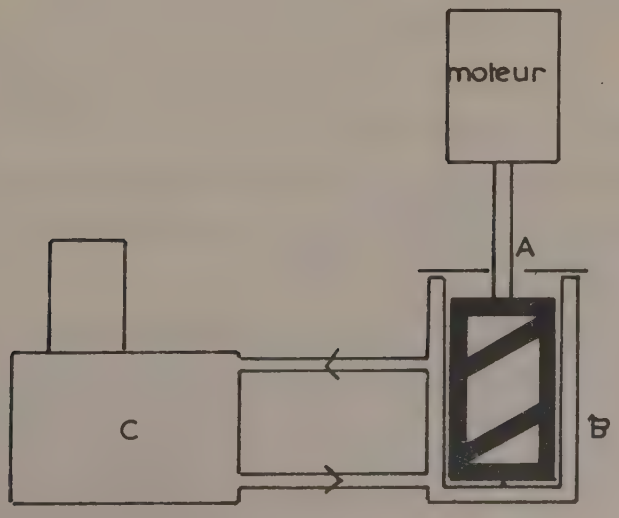
Systèmes de mésure du RHEOMAT 15



r_1 =22,9	r_1 =15	r_1 =6,8	r_1 =3,75	r_1 =2	(mm)
r_2 =24,2	r_2 =19	r_2 =10	r_2 =7,5	r_2 =7,5	(mm)

FIG 47

cuiseur : schéma de principe



A agitateur

B cuve à double paroi

C thermostat programmé

Il peut arriver aussi que les tiges de suspension des cylindres de mesure soient tordues au cours des manipulations. Il est alors très difficile de les redresser, mais un tel incident est immédiatement visible d'après les oscillations de l'appareil.

Enfin, dans le cas des mesures à chaud, il est indispensable de prévoir un dispositif non fourni avec l'appareil permettant d'éviter l'évaporation et la formation d'une croûte solide à la surface des solutions étudiées.

8.2. MISE EN OEUVRE DE L'AMIDON

8.2.1. Amidon utilisé

Au cours de cette étude, 3 types d'amidons ont été utilisés.

Un amidon de maïs, pour montrer l'influence de l'histoire de l'empois sur ses propriétés rhéologiques (§ 5.1.3., page 29). Le phénomène est en effet plus marqué pour l'amidon de maïs que pour la fécule de pomme de terre et plus facile à mettre en évidence graphiquement.

Un amidon de riz pour vérifier la validité de la correction d'entrefer proposée au chapitre 5.2. Aucune raison théorique ne s'oppose dans ce cas au choix d'un amidon plutôt qu'un autre. Mais à l'époque nous ne disposions pas d'un lot de fécule de pomme de terre homogène, suffisamment important pour pouvoir effectuer tous les essais.

Dans tous les autres cas, où la nature du produit pouvait modifier les résultats, nous avons utilisé de la fécule de pomme de terre.

Cette fécule, fournie par la Société Commerciale des Fécules a été prélevée en usine, après un cycle de fabrication normal.

./.

Afin de disposer au cours des travaux d'un produit homogène, chaque sac de 50 kg de fécule a été soigneusement mélangé, puis réparti en lots de 3 kg environ dans des boîtes métalliques étanches.

Cependant, bien que ces boîtes aient été conservées au frais dans les sous-sols, nous avons pu constater une évolution non négligeable de la fécule au cours du temps.

8.2.2. Teneur en eau

La méthode utilisée correspond à la norme AFNOR NF V03-602, juillet 1966.

On introduit environ 5 g de fécule dans une capsule en aluminium tarée. Après pesée, ces capsules sont placées pendant 1 h 30 dans une étuve maintenue à 130-133°C.

Afin d'assurer une bonne répartition de la température, et pour éviter que les échantillons n'échangent leur eau en cours de séchage, cette étuve (marque Chopin -Levallois) est constituée d'une série d'alvéoles indépendantes creusées dans un bloc d'aluminium.

Après séchage, et refroidissement au dessicateur sur silicagel, les capsules sont pesées à nouveau.

La teneur en eau est égale au rapport :

$$\frac{\text{poids d'eau}}{\text{poids de fécule humide}} \times 100$$

./.

Cette méthode n'est pas la plus précise qui soit.EN particulier dans le cas des fécules de pomme de terre contenant environ 18 % d'humidité, les résultats sont inférieurs de 0,25 % à ceux que l'on obtient par séchage sous vide à 75 °C.Mais comme les erreurs ainsi commises sont bien inférieures (5 à 10 fois) à ce que nous avons pu constater après préparation sur les propriétés de l'empois, nous avons préféré la première méthode qui est beaucoup plus rapide.

Cette mesure de la teneur en eau a été effectuée sur chaque nouvelle boîte de fécule utilisée.

8.2.3. Préparation de l'empois

Les propriétés de l'empois d'amidon peuvent varier énormément avec le mode de préparation appelé "cuisson" industriellement.

Bien que souvent dans l'industrie cette étape importante de la transformation des amidons soit laissée à l'appréciation d'un expérimentateur averti dont les observations sont en général très précises nous avons trouvé préférable de confier cette opération à un appareil automatique appelé "cuiseur" dont la température est régulée et variable suivant un programme fixé à l'avance.

Le cuiseur proprement dit (figure 47) est une cuve cylindrique à double paroi en acier inoxydable de 400 ml environ.Cette cuve est munie d'une agitation efficace pour éviter des surchauffes locales, mais lente (90 T/mn) pour éviter une fluidification de l'empois sous l'action d'un laminage intense (62).

La double paroi est reliée à un thermostat à circulation dont la programmation en température et en durée est assurée par un dispositif construit au laboratoire (figure 48).

./.

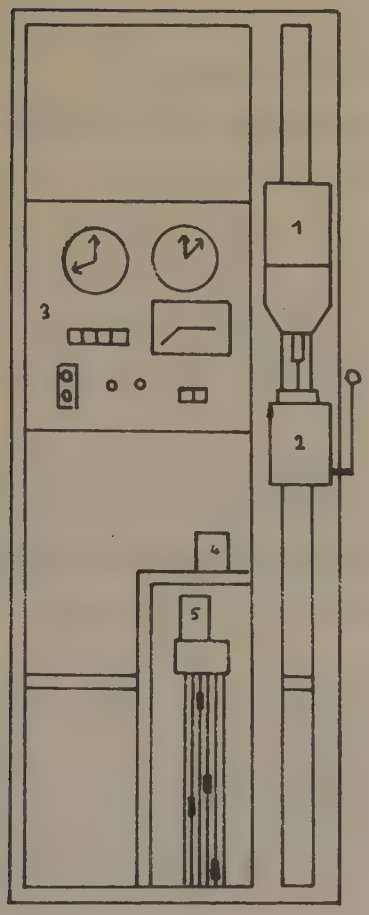


FIG 48

"Cuiseur" automatique

1 moteur d'agitation

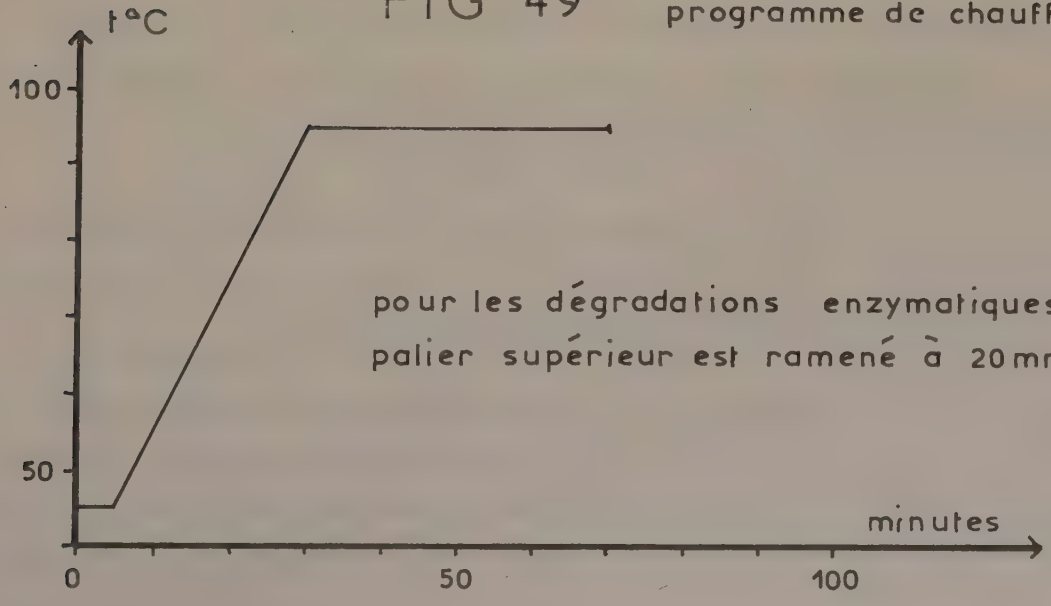
2 cuiseur

3 tableau de controle

4 thermostat

5 programmeur

FIG 49 programme de chauffe



pour les dégradations enzymatiques le palier supérieur est ramené à 20mn

8.2.3.1. Préparation standard (sans enzyme)

La fécule est d'abord mélangée sous agitation à la quantité convenable d'eau distillée.On obtient ainsi une suspension : le "lait de fécule".

Les quantités d'amidon engagées sont toujours indiquées en centièmes de matière sèche par rapport au poids total de la suspension.

Le lait est alors introduit dans le cuiseur préalablement chauffé à 45°C.En fait, rien ne s'oppose à ce que cette température de départ soit diminuée. Par contre, certains amidons transformés pouvant commencer à se disperser vers 55°C et nous avons préféré garder une marge de sécurité de 10°C.

Après 5 mn à 45°C, le programmateur fait augmenter la température à raison de 2°C par minute jusqu'à 95°C.Cette température est maintenue 45 mn (figure 49) et l'empois est prêt à être utilisé pour les mesures.

8.2.3.2. Préparation enzymatique

Les empois d'amidon utilisés au chapitre 5.5. dégradés par voie enzymatique ont été obtenus de la façon suivante :

A une suspension de fécule dans l'eau distillée et contenant 20 % de matière sèche, on ajoute 0,5 % du poids de fécule sèche d'une α amylase bactérienne, l'α amylase spéciale Sandoz.

En règle générale, l'eau distillée n'est pas indiquée avec les enzymes qui sont stabilisés par les sels minéraux.Mais dans le cas du produit utilisé qui contient déjà une partie des stabilisants nécessaires nous avons préféré nous affranchir des variations de qualités de l'eau de la ville.

./.

La préparation est identique à celle des empois ordinaires, mais le palier à 95°C ne dure que 20 mn au lieu de 45 (figure 49).

A la fin de ce palier, l'enzyme est rendue inactive ("tuée") par addition de tripolyphosphate (10 g par g d'enzyme).

L'empois est alors prêt à être utilisé.

Dans le cas des dégradations enzymatiques, il faut veiller particulièrement à la propreté du matériel de préparation. En effet, des traces d'enzyme ou de tripolyphosphate dans les récipients peuvent modifier de façon très notable les préparations suivantes.

8.3. MISE EN OEUVRE DE LA GOMME GUAR

Les gommes guar contiennent de nombreuses impuretés (bois, paille, pierres).

Après un premier broyage au moulin à café électrique, il est possible d'éliminer par tamisage la plus grande partie des particules ligneuses et des pierres qui sont plus difficiles à pulvériser que la gomme.

La mesure de la teneur en eau se fait de la même façon que pour les amidons.

Cette gomme se dissout très rapidement en donnant des solutions extrêmement visqueuses. Il est donc difficile d'éviter la formation de grumeaux.

./.

Le meilleur moyen d'éviter cet inconvénient semble être de verser très rapidement en pluie la totalité de la gomme finement pulvérisée dans l'eau fortement agitée.

Après quelques instants, la viscosité de la solution augmente très rapidement ; on passe alors en agitation lente pour éviter la formation de bulles trop nombreuses dans la masse liquide ; l'agitation est poursuivie pendant une heure.

Après 48 h de repos, la solution est de nouveau agitée très lentement, puis centrifugée à faible vitesse pour éliminer les particules insolubles et les bulles.

La solution est alors prête pour les mesures.

8.4. MESURES DE VISCOSITE

8.4.1. Cas des empois d'amidon

En fin de cuisson, l'empois est à 95°C et il convient de ne pas le laisser refroidir, même localement à une température telle qu'il puisse se produire un début de rétrogradation.

Les corps de mesure sont donc maintenus avant usage à 95°C dans une étuve.

Le transvasement de l'empois du cuiseur dans les corps de mesure doit être aussi rapide que possible ; les corps de mesure sont alors accouplés au viscosimètre et plongés dans le thermostat maintenu à la température de travail.

./.

On laisse reposer 10 mn environ pour laisser le temps aux bulles d'air de remonter à la surface et à la température de se stabiliser.

Avant de procéder aux mesures proprement dites, l'empois est soumis à toute la gamme de vitesses de cisaillement qu'il est possible de lui imposer avec le viscosimètre. D'abord en augmentant la vitesse de rotation, puis en la diminuant deux fois de suite.

Nous nous sommes toujours arrangés pour que la durée de ces manoeuvres préliminaires soit de 15 mn, temps de repos compris.

Il est alors possible de procéder aux mesures en changeant de vitesse toutes les minutes environ.

Dans tous les cas, un empois d'amidon ne sert qu'une seule fois. Cela oblige à multiplier le nombre des préparations mais permet d'obtenir des résultats moyens plus facilement exploitables et de toutes façons, il est imprudent de conserver un empois plus d'une heure après sa fabrication.

8.4.2. Cas des solutions de guar

Le mode opératoire est ici grandement simplifié puisque les solutions sont préparées à froid et ne rétrogradent pas.

Après centrifugation et remplissage des corps de mesure, la solution est maintenue 1 h à la température de l'essai pour laisser aux bulles le temps de remonter (l'attente est longue) - les solutions étant visqueuses.

Les mesures se font ensuite de la même façon que dans le cas des empois d'amidon.

./.

Puisque les solutions sont stables pendant des durées assez longues, il est possible de procéder à plusieurs séries de mesures sur le même échantillon. Cependant, étant donné la reproductibilité difficile des essais d'une solution à l'autre, nous avons préféré pour faciliter l'exploitation des résultats ne faire qu'une seule mesure sur chaque échantillon mis en solution, mais en multipliant les échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.E. REEVES, F.A. BLOUIN, J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 2261.
2. GREENWOOD, ROSSOTTI, J.Polym.Sci. 1958, 27, 481.
3. FREUDENBERG, Naturwiss., 1939, 27,850.
4. HOLLO, SZESTLI, TOTH, Die Stärke, 1961, 12,222.
5. HYLL, RUNDLE, WILLIAMS, J.Am.Chem.Soc. 1965, 87, 2779.
6. QUIVORON, NEEL, J. de Chimie Physique, 1966, 9, 1199.
7. BURCHARD W., Makrom.Chem. 1960, 42, 151.
8. W.BURCHARD, E. HUSEMANN, Makrom.Chem. 1961, 44, 358.
9. REEVES, J.Am.Chem.Soc. 1954, 76, 4595.
10. LESTER, DAASCHE, D.FRENCH, J.Am.Chem.Soc. 1964, 66, 130.
11. BANKS, GREENWOOD, Die Stärke, 1959, p.294.
12. WHELAN, non encore publié, Stärke-Tagung,Detmold,1967.
13. MEDEMBLIK, Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 10 juin 1966.
14. WHISTLER, JOHNSON, Cereal Chem. 1948, 25,118.
15. RADLEY, Starch and its derivatives, vol.1, Chapman & Hall, Ltd, 1953.
16. KATZ, WEIDINGER, Z.Physik.Chem.,1934, A 171, 181.
17. BOGGS, Masters Thesis, Perdue University, 1949.
18. WHISTLER, Natural plant Hydrocolloïds, Advances in Chemistry series, Am.Chem.Soc.1954.
19. VAN WAZER, LYONS, KIM, COLWELL, Viscosity and Flow Measurement, Interscience.
20. H. UMSTATTER, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie Springer Verlag,Berlin.
21. M.REINER, Rhéologie Théorique, Dunod.
22. B.PERSOZ, Introduction à l'étude de la rhéologie, Dunod.
23. M.REINER, Deformation Strain and Flow, H.K. LEWIS & Co, Londres.
24. COLEMAN, MARKOVITZ, NOLL, Viscosimetric Flows of non-Newtonian Fluids Springer Verlag, New York.
25. SCOTT BLAIR, Cahiers du Groupe Français de Rhéologie,1966,N°2, T 1, p.75.
26. CROSS, European Polymer J., 1966, 2, p.299.
27. E.B. LANCASTER, H.F. CONWAY, F.SCHWAB, Cereal Chem. 1966, 43,637.

./.

28. W.PHILIPPOFF, F.H. GASKIN, Trans.Soc.Rheol.,1958, 2, 263.

29. KREIGER, ELROD, J.Appl.Phys. 1953, 24, 134.

30. G.PALMA, G.PEZZIN, L.BUSULIMI, Rheol.Acta, 1967,6,259.

31. E. HATSCHEK, Kolloïd Z., 1913, 13,88.

32. E. HATSCHEK, Trans.Farad.Soc., 1913-1914, 9, 80.

33. F.D. FARROW, G.M. LOWE, S.M. NEALE, J.Text.Inst., 1928, 14,414.

34. R.A. SCHUTZ, Bulletin I.T.F., 3e Session Enseignement Industrie Septembre 1962.

35. Y.NEDONCHELLE, R.A. SCHUTZ, Conférence, Section Mulhousienne de la Société Chimique de France, 25 Février 1966.

36. W. FLUCKIGER, Die Stärke, 1965, 17, 289.

37. H.EYRING, J.Chem.Phys., 1936, 4,283.

38. J.W. TREVAN, Biochem. J.,1918, 12,60.

39. E.G. RICHARDSON, Kolloïd. Z., 1933, 63,32.

40. J. BROUGHTON, L.SQUIRES, J.Phys.Chem.,1938, 42,253.

41. W.R. MOORE, SANDERSON, Polymer Systems, Deformation and Flow, Proceeds of the 1966 Annuel Conference of the British Society of Rheology.

42. E.C. BINGHAM, R.F. JACKSON, Bull.Nat.Bin.Stand.,1918,14,59.

43. M.M. QURASHI, The Scientist. VII, 1965, N°2, 79.

44. Y.NEDONCHELLE, R.A.SCHUTZ, Cahiers du Groupe Français de Rhéologie 1967, N°5, T 1, p.285.

45. Y.NEDONCHELLE, R.A. SCHUTZ, C.R. Acad.Sci.Paris, t 265, p.16-18,1967.

46. ANDRADE, Nature, 1930, 125, 309, p.582.

47. R.A.SCHUTZ, Y.NEDONCHELLE, C.R., 1965, 251, 5111.

48. OLDROYD, WHORLOW, Cours Rhéologie, Université du Survey.

49. M.M.CROSS, J.Of Colloïd Sci., 1965, 20, 417.

50. L.MAQUENNE, Ann.Chim. et Phys., 1904, 2,109.

51. L.MAQUENNE, E.ROUX, Ann.Chim. et Phys., 1906, 9,197.

52. M.E. BALDWIN, J.Amer.Chem.Soc.,1930,52,2907.

53. T.J. SCHOCH, J.Amer.Chem.Soc.,1942, 64,2954.

54. R.L. WHISTLER, G.E. HILBERT, J.Am.Chem.Soc.,1945,67,1161.

55. E.J. BOURNE, G.H. DONNISON, W.N. HAWORTH, S.PEAT, J.Chem.Soc.,1948, 1687.

./.

56. E.C. BINGHAM, H.GREEN, Proc.Amer.Soc.Testing Materials II, 1919, 19, 640.

57. E.C. BINGHAM, US Bur. of Standards Bull., 1916, 13,309.

58. A.W. PORTER, P.A.M. RAO, Trans.Faraday Soc., 1927, 23,311.

59. W.OSTWALD, Kolloïd Z., 1925, 36, 99.

60. S.NEGAMI, R.V. WARGIN, J.Appl.Polym.Sci., 1968, 12,123.

61. Y.V. LINNIK, Méthode des moindres carrés, Dunod.

62. S. WINKLER, Die Stärke,N°11,1957,p.213.

63. R.S. LENK, J.Appl.Polym.Sci., 1967, 11,p.1033.

64. BRODNYAN, Am.Soc. for Test. and Materials,Special Technical Publication 1961, N°299, p.14.

65. A.NADAI, J.Appl.Phys.1937,8,418.

66. SCOTT BLAIR, Nature, 1967, 216,367.

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Les hydrures de Bore : les problèmes de structures et de liaisons que posent ces composés".

Strasbourg, le 14 juin 1968

Le Président du Jury,

R. WEY

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 14 Juin 1968

Pour le Doyen

L'Assesseur,

J.BRENET